

10511594 511, 594

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/092640 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: A61K 7/06, 7/48,  
C08F 226/10, 226/06, 251/00

(74) Anwalt: POHL, Michael; Reitstötter, Kinzebach & Part-  
ner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/04647

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Mai 2003 (02.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 19 889.9 3. Mai 2002 (03.05.2002) DE  
102 43 573.1 19. September 2002 (19.09.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NGUYEN-Kim, Son [DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE). HÖSSEL, Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE). MÜLLER, Gabi [DE/DE]; Lange Rötterstrasse 90, 68167 Mannheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COSMETIC PRODUCT COMPRISING AT LEAST ONE WATER-SOLUBLE COPOLYMER WHICH CONTAINS  
(METH)ACRYLAMIDE UNITS

(54) Bezeichnung: KOSMETISCHES MITTEL ENTHALTEND WENIGSTENS EIN WASSERLÖSLICHES COPOLYMER MIT  
(METH)ACRYLSÄUREAMIDEINHEITEN

(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic product containing at least one water-soluble copolymer which is obtained by radical copolymerization of acrylamide and/or methacrylamide and other water-soluble  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated compounds which are copolymerizable therewith, optionally in the presence of a water-soluble polymeric graft base.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel, welches wenigstens ein wasserlösliches Co-  
polymer enthält, das durch radikalische Copolymerisation von Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und weiteren damit  
copolymerisierbaren wasserlöslichen  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart einer wasserlösli-  
chen polymeren Pfropfundlage, erhältlich ist.



WO 03/092640 A2

Kosmetisches Mittel enthaltend wenigstens ein wasserlösliches Copolymer mit (Meth)acrylsäureamideinheiten

## 5 Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel, welches wenigstens ein wasserlösliches Copolymer enthält, das durch radikalische Copolymerisation von Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und weiteren damit copolymerisierbaren wasserlöslichen  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart einer wasserlöslichen polymeren Pfropfgrundlage, erhältlich ist.
- 15 Kosmetisch und pharmazeutisch akzeptable wasserlösliche Polymere finden in Kosmetik und Medizin vielfache Anwendung. In Seifen, Cremes und Lotionen beispielsweise dienen sie in der Regel als Formulierungsmittel, z.B. als Verdicker, Schaumstabilisator oder Wasserabsorbens oder auch dazu, die reizende Wirkung anderer Inhaltsstoffe abzumildern oder die dermale Applikation von Wirkstoffen zu verbessern. Ihre Aufgabe in der Haarkosmetik besteht darin, die Eigenschaften des Haares zu beeinflussen. In der Pharmazie dienen sie beispielsweise als Beschichtungsmittel oder Bindemittel für feste Arzneiformen.
- 25 Für die Haarkosmetik werden filmbildende Polymere beispielsweise als Conditioner dazu eingesetzt, um die Trocken- und Nasskämmbarkeit, Anfassgefühl, Glanz und Erscheinungsform zu verbessern sowie dem Haar antistatische Eigenschaften zu verleihen. Bevorzugt werden wasserlösliche Polymere mit polaren, häufig kationischen Funktionalitäten eingesetzt, die eine größere Affinität zur strukturell bedingt negativ geladenen Oberfläche des Haares aufweisen. Struktur und Wirkungsweise verschiedener Haarbehandlungspolymere sind in Cosmetic & Toiletries 103 (1988) 23 beschrieben.
- 30 Handelsübliche Conditionerpolymere sind z.B. kationische Hydroxyethylcellulose, kationische Polymere auf der Basis von N-Vinylpyrrolidon, z.B. Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quarterniertem N-Vinylimidazol, Acrylamid und Diallyldimethylammoniumchlorid oder Silicone.

40

45

## 2

Zur Festigung von Haarfrisuren werden beispielsweise Vinylactam-Homo- und Copolymere und Carboxylatgruppen-haltige Polymere eingesetzt. Anforderungen an Haarfestigerharze sind zum Beispiel eine starke Festigung bei hoher Luftfeuchtigkeit, Elastizität, Auswaschbarkeit vom Haar, Verträglichkeit in der Formulierung und ein angenehmer Griff des damit behandelten Haares.

Schwierigkeiten bereitet oft die Bereitstellung von Produkten mit einem komplexen Eigenschaftsprofil. So besteht ein Bedarf an Polymeren für kosmetische Mittel, die zur Bildung im Wesentlichen glatter, klebfreier Filme befähigt sind, die dem Haar und der Haut einen angenehmen Griff verleihen und gleichzeitig eine gute Konditionierungswirkung bzw. Festigungswirkung aufweisen. Zudem werden an kosmetische und pharmazeutische Produkte vom Verbraucher zunehmend ästhetische Anforderungen gestellt. So wird bei derartigen Produkten derzeit eine ~~Bevorzugung von klaren, opaquen Formulierungen~~ in Form von Gelen beobachtet.

Die DE-PS-963 057 beschreibt Polymere auf Basis von Vinylimidazolen, die weitere Comonomere einpolymerisiert enthalten können. Als geeignete Comonomere werden u. a. Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam und Acrylamid genannt.

Die US 3,269,969 beschreibt die Herstellung von Dispergiermitteln durch Wärmebehandlung von (Meth)acrylsäureamidcopolymeren in Gegenwart von Wasser. Dabei wird eine Zunahme des K-Werts bei gleichzeitiger Verbesserung der Wasserlöslichkeit erzielt. Die eingesetzten Copolymere können eine Vielzahl weiterer Monomere eingebaut enthalten, wobei u. a. Vinylactame und (Meth)acrylsäureamide genannt werden.

Die DE-AS-1 006 151 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Homo- und Copolymerisaten aus ungesättigten Carbonsäureamiden. Als geeignete Comonomere werden u. a. ungesättigte Carbonsäureamide und Vinylactame genannt.

Die DE-AS-1 090 079 beschreibt die Verwendung von wässrigen Polymerdispersionen, die Copolymerisate mit hohem Anteil ungesättigter Carbonsäureamide enthalten, als Hilfsmittel zur Papierveredlung.

Ein Einsatz der zuvor genannten Polymere in der Kosmetik wird nicht beschrieben.

Die US 5,478,553 und US 5,632,977 beschreiben Haarfestigerzusammensetzungen, die Mono- oder Copolymere von N-Vinylformamid enthalten. Als geeignetes Comonomer wird u. A. auch Acrylamid genannt.

- 5 Aus der US-A-5,334,287 sind Pfropfpolymerisate bekannt, die durch radikalisch initiierte Polymerisation von N-Vinylcarbonsäureamiden, vorzugsweise N-Vinylformamid, und gegebenenfalls anderen Monomeren in Gegenwart von Monosacchariden, Oligosacchariden und
- 10 Polysacchariden erhältlich sind. Als zusätzliche Monomere werden neben einer Vielzahl weiterer auch Acrylamid und Methacrylamid genannt. Eine Eignung dieser Pfropfcopolymere als Wirkstoff in kosmetischen Formulierungen wird nicht genannt.
- 15 Die WO 02/15854 beschreibt die Verwendung von Pfropfcopolymerisaten, die erhältlich sind durch radikalische Pfropfcopolymerisation von mindestens einer offenkettigen N-Vinylamid-Verbindung und gegebenenfalls wenigstens eines weiteren damit copolymerisierbaren Monomeren auf eine polymere Pfropfgrundlage, für kosme-
- 20 tische Anwendungen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, kosmetische und pharmazeutische Mittel mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften zur Verfügung zu stellen. Diese sollen zur Bildung

25 von klebfreien glatten Filmen befähigt sein. Sie sollen insbesondere eine gute Festigungswirkung aufweisen und sich zur Herstellung von Produkten in Form von Gelen eignen.

- Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass diese Aufgabe durch
- 30 ein kosmetisches Mittel gelöst wird, das wenigstens ein wasserlösliches Copolymer enthält, welches durch radikalische Copolymerisation von Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und weiteren damit copolymerisierbaren wasserlöslichen  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart einer
- 35 wasserlöslichen polymeren Pfropfgrundlage, erhältlich ist.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend

- 40 A) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer, das erhältlich ist durch radikalische Copolymerisation von
- 45 a) 5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid,

- b) 0 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten amidgruppenhaltigen Verbindung der allgemeinen Formel I



wobei

$\text{R}^1$  für eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-$  mit  $\text{R}^4 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -Alkyl steht und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, mit der Maßgabe, das einer der Reste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  von H verschieden ist, oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen fünf- bis achthgliedrigen Heterocyclus stehen,

oder  $\text{R}^2$  für eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-$  steht und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam mit der Amidgruppe, an die sie gebunden sind für ein Lactam mit 5 bis 8 Ringatomen stehen,

- c) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren ungesättigten wasserlöslichen Verbindung,

wobei der Gewichtsmengenanteil der Summe der Komponenten b) und c) wenigstens 5 Gew.-% beträgt, gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer wasserlöslichen Komponente d), die ausgewählt ist unter

d1) polyetherhaltigen Verbindungen,

d2) Polymeren, die mindestens 50 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die sich von Vinylalkohol ableiten,

d3) Stärke und Stärkederivaten,

und Mischungen davon, und

B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst der Ausdruck Alkyl geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Geeignete kurzkettige Alkylgruppen sind z.B. geradkettige oder verzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>7</sub>-Alkyl-, bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl- und besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppen. Dazu zählen insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 2-Hexyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 1,1-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Heptyl, 3-Heptyl, 2-Ethylpentyl, 1-Propylbutyl, Octyl etc.

Geeignete längerkettige C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkyl- bzw. C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenylgruppen sind geradkettige und verzweigte Alkyl- bzw. Alkenylgruppen. Bevorzugt handelt es sich dabei um überwiegend lineare Alkylreste, wie sie auch in natürlichen oder synthetischen Fettsäuren und Fettalkoholen sowie Oxoalkoholen vorkommen, die gegebenenfalls zusätzlich einfach, zweifach oder mehrfach ungesättigt sein können. Dazu zählen z.B. n-Hexyl(en), n-Heptyl(en), n-Octyl(en), n-Nonyl(en), n-Decyl(en), n-Undecyl(en), n-Dodecyl(en), n-Tridecyl(en), n-Tetradecyl(en), n-Pentadecyl(en), n-Hexadecyl(en), n-Heptadecyl(en), n-Octadecyl(en), n-Nonadecyl(en) etc.

Cycloalkyl steht vorzugsweise für C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, wie Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl.

Der Ausdruck Heterocycloalkyl im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst gesättigte, cycloaliphatische Gruppen mit im Allgemeinen 4 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6 Ringatomen, in denen 1 oder 2 der Ringkohlenstoffatome durch Heteroatome, ausgewählt aus den Elementen Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, ersetzt sind und die gegebenenfalls substituiert sein können, wobei im Falle einer Substitution, diese heterocycloaliphatischen Gruppen 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1 oder 2, besonders bevorzugt 1 Substituenten, ausgewählt aus Alkyl, Aryl, COOR<sup>a</sup>, COO-M<sup>+</sup> und NE<sup>1</sup>E<sup>2</sup>, bevorzugt Alkyl, tragen können. Beispielhaft für solche heterocycloaliphatischen Gruppen seien Pyrrolidinyl, Piperidinyl, 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Oxazolidinyl, Morpholidinyl, Thiazolidinyl, Isothiazolidinyl, Isoxazolidinyl, Piperazinyl-, Tetrahydrothiophenyl, Tetrahydrofuranyl, Tetrahydropyranyl, Dioxanyl genannt.

## 6

Aryl umfasst unsubstituierte und substituierte Arylgruppen und steht vorzugsweise für Phenyl, Toly, Xyl, Mesityl, Naphthyl, Fluorenyl, Anthracenyl, Phenanthrenyl, Naphthacenyl und insbesondere für Phenyl, Toly, Xyl oder Mesityl.

5

Substituierte Arylreste weisen vorzugsweise 1, 2, 3, 4 oder 5, insbesondere 1, 2 oder 3 Substituenten, ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Carboxyl, Carboxylat, Trifluormethyl,  $-SO_3H$ , Sulfonat,  $NE^1E^2$ , Alkylen- $NE^1E^2$ , Nitro, Cyano oder Halogen auf.

10

Hetaryl steht vorzugsweise für Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Indolyl, Carbazolyl, Pyridyl, Chinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl oder Pyrazinyl.

15 Im Folgenden werden Verbindungen, die sich von Acrylsäure und Methacrylsäure ableiten können teilweise verkürzt durch Einfügen der Silbe "(meth)" in die von der Acrylsäure abgeleitete Verbindung bezeichnet.

20 Die erfindungsgemäßen Mittel lassen sich unter Normalbedingungen (20°C) vorteilhaft als Gele formulieren. "Gelförmige Konsistenz" zeigen Mittel, die eine höhere Viskosität als eine Flüssigkeit aufweisen und die selbsttragend sind, d.h. die eine ihnen verliehene Form ohne formstabilisierende Umhüllung behalten. Im Gegen-

25 satz zu festen Formulierungen lassen sich gelförmige Formulierungen jedoch leicht unter Anwendung von Scherkräften deformieren. Die Viskosität der gelförmigen Mittel liegen vorzugsweise in einem Bereich von größer als 600 bis etwa 60 000 mPas. Vorzugsweise handelt es sich bei den Gelen um Haargele, wobei dies eine Visko-

30 sität von vorzugsweise 6000 bis 30000 mPas aufweisen.

Unter wasserlöslichen Monomeren und Polymeren werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Monomere und Polymere verstanden, die sich zu mindestens 1 g/l bei 20°C in Wasser lösen. Unter wasser-

35 dispergierbaren Polymeren werden Polymere verstanden, die unter Anwendung von Scherkräften beispielsweise durch Rühren in dispergierbare Partikel zerfallen.

Die erfindungsgemäßen und zur Herstellung der erfindungsgemäßen

40 kosmetischen Mittel eingesetzten Copolymere A) enthalten vorzugsweise keine säuregruppenhaltigen Monomere einpolymerisiert.

Erfolgt die radikalische Copolymerisation der Komponenten a) sowie gegebenenfalls b) und/oder c) in Gegenwart wenigstens einer

45 Verbindung der Komponente d) werden Copolymere A) mit vorteilhaften Eigenschaften erhalten. Dies kann beispielsweise aus einer zumindest teilweisen Pfropfung auf die Komponente d) als Pfropf-

grundlage resultieren. Es sind jedoch auch andere Mechanismen als eine Pfropfung vorstellbar. Die Komponente A) umfasst ganz allgemein die Verfahrensprodukte der radikalischen Copolymerisation worunter z.B. reine Pfropfpolymerisate, Mischungen von Pfropfpolymerisaten mit ungepfropften Verbindungen der Komponente d), Homo- und Copolymerisate der Monomeren a) und gegebenenfalls b) und/oder c) sowie beliebige Mischungen verstanden werden. Anteile von ungepfropften Verbindungen der Komponente d) können je nach Verwendungszweck der Copolymere A) von Vorteil sein. Ihnen kann beispielsweise eine Wirkung als Emulgator oder Schutzkolloid zukommen.

Das Copolymer A) enthält 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid einpolymerisiert.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer A) 5 bis 85 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 80 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung der Komponente b) einpolymerisiert.

Bevorzugt sind die Verbindungen der Komponente b) ausgewählt unter N-Vinyllactamen, N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, N-Alkyl- und N,N-Dialkylamiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und Mischungen davon.

Bevorzugte Monomere b) sind N-Vinyllactame und deren Derivate, die z.B. einen oder mehrere C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylsubstituenten, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl etc. aufweisen können. Dazu zählen z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinyl-5-methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-5-ethyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-6-methyl-2-piperidon, N-Vinyl-6-ethyl-2-piperidon, N-Vinyl-7-methyl-2-caprolactam, N-Vinyl-7-ethyl-2-caprolactam etc. Bevorzugt werden N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam eingesetzt.

Als Monomere b) geeignete N-Vinylamide sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinyl-N-methylacetamid, N-Vinyl-N-ethylacetamid, N-Vinylpropionamid, N-Vinyl-N-methylpropionamid, N-Vinyl-butyramid und Mischungen davon. Bevorzugt wird N-Vinylformamid eingesetzt.

Als Monomere b) geeignete N-Alkyl- und N,N-Dialkylamide  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren sind beispielsweise N-Methyl(meth)acrylamid, N-Ethyl(meth)acrylamid, N-Propyl(meth)acry-



lamid, N-tert.-Butyl(meth)acrylamid, N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N,N-Diethyl(meth)acrylamid, etc.

Die zuvor genannten Monomere b) können einzeln und in Form von 5 Mischungen eingesetzt werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform enthält das Copolymer A) 3 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-%, wenigstens einer Verbindung der Komponente c) einpolymerisiert.

10

Bevorzugt sind die Verbindungen der Komponente c) ausgewählt unter  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten wasserlöslichen Verbindungen mit nichtionischen, kationischen und kationischen hydrophilen Gruppen.

15 Bevorzugt handelt es sich bei den kationischen und/oder kationischen Gruppen der Komponente c) um stickstoffhaltige Gruppen, wie primäre, sekundäre und tertiäre Aminogruppen sowie quaternäre Ammoniumgruppen. Vorzugsweise handelt es sich bei den stickstoffhaltigen Gruppen um tertiäre Aminogruppen oder quaternäre Ammoniumgruppen.

20 umgruppen. Geladene kationische Gruppen lassen sich aus den Aminstickstoffen entweder durch Protonierung, z.B. mit Carbonsäuren, wie Milchsäure, oder Mineralsäuren, wie Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure, oder durch Quaternisierung, z.B. mit Alkylierungsmitteln, wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylhalogeniden oder -sulfaten, erzeugen. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Eine Protonierung oder Quaternisierung kann im Allgemeinen sowohl vor als auch nach der Polymerisation erfolgen.

30 Geeignete Verbindungen c) sind z.B. die Ester von  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Aminoalkoholen. Diese können vorzugsweise am Aminstickstoff C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-monoalkyliert oder -dialkyliert sein. Als Säurekomponente dieser Ester eignen sich z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäureanhydrid, Monobutylmaleat und Gemische davon. Bevorzugt werden Acrylsäure, Methacrylsäure und deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt sind

35 tert.-Butylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat,

40 N,N-Dimethylaminomethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminoethyl(meth)acrylat, N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat, N,N-Diethylaminopropyl(meth)acrylat, 45 N,N-Dimethylaminocyclohexyl(meth)acrylat etc. Bevorzugt werden

N,N-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und  
N,N-Dimethylaminopropyl(meth)acrylat eingesetzt.

Als Monomere c) geeignete Ester von Vinylalkohol mit Monocarbon-  
5 säuren sind beispielsweise Vinylformiat, Vinylacetat und Vinyl-  
propionat.

Als Monomere c) geeignete vinyl- und allylsubstituierte hetero-  
aromatische Verbindungen sind beispielsweise N-Vinylimidazol und  
10 Derivate davon, wie N-Vinyl-2-methylimidazol etc.

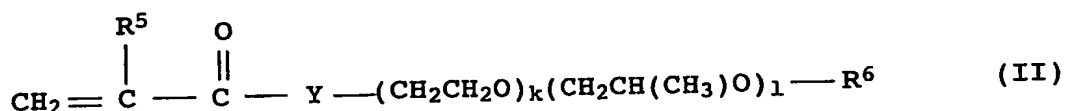
Geeignete Monomere c) sind außerdem Allyamine und Allylammonium-  
salze, wie Diallylamin, Diallylmethylamin und Diallyldimethylam-  
moniumchlorid.

15

Geeignete Monomere c) sind weiterhin die Amide der zuvor genann-  
ten  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Mono- und Dicarbonsäuren mit  
Diaminen, die eine tertiäre und ein primäre oder sekundäre Amino-  
gruppe aufweisen. Dazu zählen z.B. N-[2-(dimethylamino)ethyl]-  
20 acrylamid, N-[2-(dimethylamino)ethyl]methacrylamid, N-[3-(dime-  
thylamino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacryl-  
amid, N-[4-(dimethylamino)butyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)-  
butyl]methacrylamid, N-[2-(diethylamino)ethyl]acrylamid,  
N-[4-(dimethylamino)cyclohexyl]acrylamid, N-[4-(dimethylamino)cy-  
25 clohexyl]methacrylamid etc. Bevorzugt werden N-[3-(dimethyl-  
amino)propyl]acrylamid, N-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamid  
eingesetzt.

Geeignete Monomere c) sind auch Polyetheracrylate, worunter im  
30 Rahmen dieser Erfindung allgemein Ester  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesät-  
tigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Polyetherolen verstanden wer-  
den. Geeignete Polyetherole sind lineare oder verzweigte, end-  
ständige Hydroxylgruppen aufweisende Substanzen, die Etherbindun-  
gen enthalten. Im Allgemeinen weisen sie ein Molekulargewicht im  
35 Bereich von etwa 150 bis 20 000 auf. Geeignete Polyetherole sind  
Polyalkylenglycole, wie Polyethylenglycole, Polypropylenglycole,  
Polytetrahydrofurane und Alkylenoxidcopolymere. Geeignete Alky-  
lenoxide zur Herstellung von Alkylenoxidcopolymeren sind z.B.  
Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2- und 2,3-Butyleno-  
40 xid. Die Alkylenoxidcopolymere können die Alkylenoxideinheiten  
statistisch verteilt oder in Form von Blöcken einpolymerisiert  
enthalten. Bevorzugt sind Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymere.  
Bevorzugt als Komponente c) sind Polyetheracrylate der allgemei-  
nen Formel II

45



5

worin

die Reihenfolge der Alkylenoxideinheiten beliebig ist,

10 k und l unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 500 stehen, wobei die Summe aus k und l mindestens 5 beträgt,

R<sup>5</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl steht, und

15 R<sup>6</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl steht,

Y für O oder NR<sup>7</sup> steht, wobei R<sup>7</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl steht.

20 Bevorzugt steht k für eine ganze Zahl von 1 bis 500, insbesondere 3 bis 250. Bevorzugt steht l für eine ganze Zahl von 0 bis 100.

Bevorzugt steht R<sup>5</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl oder n-Hexyl,

25 insbesondere für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.

Vorzugsweise steht R<sup>6</sup> in der Formel II für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Lauryl, Palmityl oder Stearyl.

30

Vorzugsweise steht Y in der Formel II für O oder NH.

Geeignete Polyetheracrylate c) sind z.B. die Polykondensationsprodukte der zuvor genannten α,β-ethylenisch ungesättigten Mono-

35 und/oder Dicarbonsäuren und deren Säurechloriden, -amiden und Anhydriden mit Polyetherolen. Geeignete Polyetherole können leicht durch Umsetzung von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin mit einem Startermolekül, wie Wasser oder einem kurzkettigen Alkohol R<sup>6</sup>-OH hergestellt werden. Die Alkylenoxide können  
40 einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung eingesetzt werden. Die Polyetheracrylate c) können allein oder in Mischungen zur Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten Polymere verwendet werden.

## 11

Geeignete Polyetheracrylate sind auch Urethan(meth)acrylate mit Alkylenoxidgruppen. Derartige Verbindungen sind in der DE 198 38 851 (Komponente e2)) beschrieben, worauf hier in vollem Umfang Bezug genommen wird.

5

Die Copolymere A) können gewünschtenfalls wenigstens einen Vernetzer, d.h. eine Verbindung mit 2 oder mehr als 2 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen einpolymerisiert enthalten. Vorzugsweise werden Vernetzer in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%,

10 besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d) eingesetzt.

Als vernetzende Monomere können Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen eingesetzt werden, wie

15 zum Beispiel Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure und mehrwertigen Alkoholen, Ether von mindestens zweiwertigen Alkoholen, wie zum Beispiel Vinylether oder Allylether.

20 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol,

25 Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxy-pivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylengly-

30 kol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können

35 auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Propylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol,

40 Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit

45 Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.

## 12

Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für  
5 solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern, beispielsweise  
10 Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise  
15 der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Außerdem geeignet sind geradkettige oder verzweigte, lineare oder cyclische aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, welche bei den  
20 aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B. Divinylbenzol, Divinylnol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit Molekulargewichten von 200 bis 20000.

25 Ferner geeignet sind Amide von ungesättigten Carbonsäuren, wie z.B., Acryl- und Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, und N-Allylaminen von mindestens zweiwertigen Aminen, wie zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin,  
30 Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden.

35 Ferner sind Triallylamin oder entsprechende Ammoniumsalze, z.B. Triallylmethylammoniumchlorid oder -methylsulfat, als Vernetzer geeignet.

40 Weiterhin können N-Vinylverbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amidn, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff oder Weinsäurediamid, z.B. N,N'-Divinylethylenharnstoff oder N,N'-Divinylpropylenharnstoff eingesetzt werden.

## 13

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan.

Besonders bevorzugte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbis-  
5 acrylamid, Divinylbenzol, Triallylamin und Triallylammoniumsalze, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder  
10 und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind, sowie Allyl- oder Vinylether von mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, Diethylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbitan und Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose.

15

Besonders bevorzugt als Vernetzer sind Pentaerythrittriallyl-  
ether, Allylether von Zuckern wie Saccharose, Glucose, Mannose, Divinylbenzol, N,N'-Methylenbisacrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, und (Meth-)Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Tri-  
20 methylolpropan oder Glycerin oder (Meth)Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin. Ganz besonders bevorzugt sind N,N'-Methylenbisacrylamid, Diallylweinsäurediamid, Diallylphthalat, Diallylharnstoff, Glycoldi(meth)acrylat, Al-  
25 lyl(meth)acrylat sowie Polyallylether.

Nach einer geeigneten Ausführungsform erfolgt die Copolymerisation zur Herstellung der Copolymerisate A) in Gegenwart wenigstens einer Verbindung der Komponente d).

30

Nach einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Einsatzmenge der Komponente d) 1 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d).

35 Die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Komponente d) enthalten im Wesentlichen keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen. Nach einer geeigneten Ausführungsform enthalten die Verbindungen der Komponente d) keine Siliciumatom-haltigen Gruppen.

40

Geeignete polyetherhaltige Verbindungen d1) sind im Allgemeinen wasserlösliche oder wasserdispergierbare, nichtionische Polymere, die Polyalkylenglycolgruppen aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Polyalkylenglycolgruppen mindestens 40 Gew.-%, bezogen  
45 auf das Gesamtgewicht der Verbindung d1). Als polyetherhaltige Verbindung d1) können beispielsweise die zuvor genannten Polyal-

kylenglycole, Polyester auf Basis von Polyalkylenglycolen sowie Polyetherurethane eingesetzt werden.

Je nach Art der zu ihrer Herstellung eingesetzten Monomerbausteine 5 enthalten die polyetherhaltigen Verbindungen d1) folgende Struktureinheiten:

$-(CH_2)_2-O-$ ,  $-(CH_2)_3-O-$ ,  $-(CH_2)_4-O-$ ,  $-CH_2-CH(R^8)-O-$ , worin

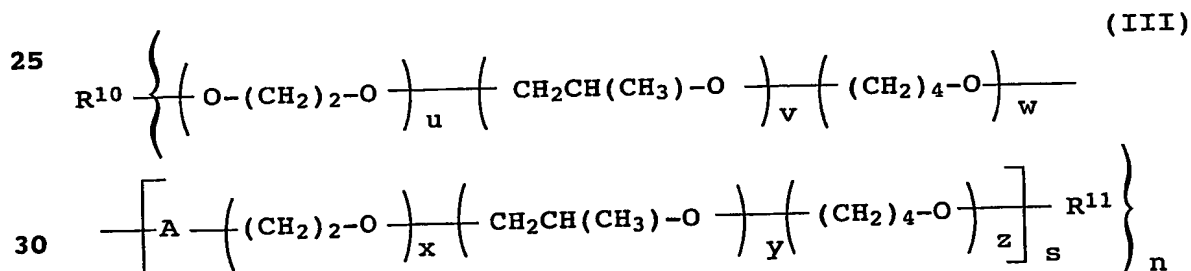
10  $R^8$  für  $C_1-C_{24}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkyl steht.

Die Verbindungen d1) können zusätzlich verbrückende Gruppen aufweisen, die beispielsweise ausgewählt sind unter:

15  $-C(=O)-O-$ ,  $-O-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-NR^a-$ ,  $-O-C(=O)-NR^a-$ ,  
 $-NR^b-(C=O)-NR^a-$

worin  $R^a$  und  $R^b$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1-C_{30}$ -Alkyl, vorzugsweise  $C_1-C_4$ -Alkyl oder Cycloalkyl stehen.

20 Bevorzugt werden als Polyether d1) Polymerisate der allgemeinen Formel III verwendet, mit einem Molekulargewicht  $>300$



in der die Variablen unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben:

35  $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}$ -Alkyl,  $R^8-C(=O)-$ ,  $R^8-NH-C(=O)-$ , Polyalkoholrest;

$R^{11}$  Wasserstoff,  $C_1-C_{24}$ -Alkyl,  $R^8-C(=O)-$ ,  $R^8-NH-C(=O)-$ ;

40  $R^8$   $C_1-C_{24}$ -Alkyl;

A  $-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-B-C(=O)-O-$ ,  $-C(=O)-NH-B-NH-C(=O)-O-$ ;

## 15

- B  $-(CH_2)_t-$ , gegebenenfalls substituiertes Cycloalkylen, Heterocycloalkylen oder Arylen;
- n 1 bis 200, bevorzugt 1 bis 100;
- 5 s 0 bis 1000, bevorzugt 0 bis 100;
- t 2 bis 12, bevorzugt 2 bis 6;
- 10 u 1 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500;
- v 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500;
- w 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500;
- 15 x 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500;
- y 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500;
- 20 z 0 bis 1000, bevorzugt 1 bis 500.

- Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Polyalkylenoxiden hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können dabei sowohl in ungeschützter
- 25 Form frei vorliegen als auch mit Alkoholen einer Kettenlänge  $C_1-C_{24}$  bzw. mit Carbonsäuren einer Kettenlänge  $C_1-C_{24}$  verethert bzw. verestert werden oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt werden. Bevorzugt werden Polyetherurethane eingesetzt.
- 30 Als bevorzugte Vertreter der oben genannten Alkylreste seien verzweigte oder unverzweigte  $C_1-C_{12}$ -, besonders bevorzugt  $C_1-C_6$ -Alkylketten genannt.

- Das Molekulargewicht der Polyether liegt im Bereich größer 300
- 35 (nach Zahlenmittel), bevorzugt im Bereich von 300 bis 100000, besonders bevorzugt im Bereich von 500 bis 50000, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 800 bis 40000.

- Vorteilhafterweise verwendet man Homopolymerisate des Ethylen-
- 40 oxids oder Copolymerisate, mit einem Ethylenoxidanteil von 40 bis 99 Gew.-%. Für die bevorzugt einzusetzenden Ethylenoxidpolymerisate beträgt somit der Anteil an einpolymerisiertem Ethylenoxid 40 bis 100 mol-%. Als Comonomer für diese Copolymerisate kommen Propylenoxid, Butylenoxid und/oder Isobutylenoxid in
- 45 Betracht. Geeignet sind beispielsweise Copolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid, Copolymerisate aus Ethylenoxid und Butylenoxid sowie Copolymerisate aus Ethylenoxid, Propylen-



## 16

oxid und mindestens einem Butylenoxid. Der Ethylenoxidanteil der Copolymerisate beträgt vorzugsweise 40 bis 99 mol-%, der Propylenoxidanteil 1 bis 60 mol-% und der Anteil an Butylenoxid in den Copolymerisaten 1 bis 30 mol-%. Neben geradkettigen können  
5 auch verzweigte Homo- oder Copolymerisate als polyetherhaltige Verbindungen d1) verwendet werden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an Polyalkoholresten, z.B. an Pentaerythrit, Glycerin  
10 oder an Zuckeralkoholen wie D-Sorbit und D-Mannit aber auch an Polysaccharide wie Cellulose und Stärke, Ethylenoxid und gegebenenfalls noch Propylenoxid und/oder Butylenoxide anlagert. Die Alkylenoxid-Einheiten können im Polymerisat statistisch verteilt sein oder in Form von Blöcken vorliegen.

15

Es ist aber auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure und Terephthalsäure mit Molmassen von  
20 1500 bis 25000, wie z.B. beschrieben in EP-A-0 743 962, als polyetherhaltige Verbindung zu verwenden. Des weiteren können auch Polycarbonate durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit Phosgen oder Carbonaten wie z.B. Diphenylcarbonat, sowie Polyurethane durch Umsetzung von Polyalkylenoxiden mit aliphatischen und  
25 aromatischen Diisocyanaten verwendet werden.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird zur Herstellung der Copolymere A) eine Komponente d1) eingesetzt, die wenigstens ein Polyetherurethan umfasst.

30 Geeignete Polyetherurethane sind die Kondensationsprodukte von Polyetherpolyolen, wie Polyetherdiolen, mit Polyisocyanaten, wie Diisocyanaten. Geeignete Polyetherpolyole sind die zuvor genannten Polyalkylenglycole, die beispielsweise durch aus der Polymerisation von cyclischen Ethern, wie Tetrahydrofuran, oder aus der  
35 Umsetzung von einem oder mehreren Alkylenoxiden mit einem Startermolekül, das zwei oder mehr aktive Wasserstoffatome aufweist, erhältlich sind.

40 Geeignete Polyisocyanate sind ausgewählt unter Verbindungen mit 2 bis 5 Isocyanatgruppen, Isocyanatpräpolymeren mit einer mittleren Anzahl von 2 bis 5 Isocyanatgruppen, und Mischungen davon. Dazu zählen z.B. aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Di-, Tri- und Polyisocyanate. Geeignete Diisocyanate sind z.B. Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 2,3,3-Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Cyclohexylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat und deren Isomerengemische (z.B. 80 % 2,4- und 20 % 2,6-Iso-

45

mer), 1,5-Naphthylendiisocyanat, 2,4- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat. Ein geeignetes Triisocyanat ist z.B. Triphenylmethan-4,4',4"-triisocyanat. Weiterhin geeignet sind Isocyanatpräpolymere und Polyisocyanate, die durch Addition der zuvor genannten Isocyanate an polyfunktionelle hydroxyl- oder amingruppenhaltige Verbindungen erhältlich sind. Weiterhin geeignet sind Polyisocyanate, die durch Biuret- oder Isocyanuratbildung entstehen. Bevorzugt werden Hexamethylendiisocyanat, trimerisiertes Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, und Mischungen davon, eingesetzt.

Als Propfgrundlage eignen sich vorzugsweise weiterhin Polymerisate d2), die mindestens 50 Gew.-% an Vinylalkoholeinheiten besitzen. Bevorzugt enthalten diese Polymerisate mindestens 70 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 80 Gew.-% Polyvinylalkoholeinheiten. Solche Polymerisate werden üblicherweise durch Polymerisation eines Vinylesters und anschließender zumindest teilweiser Alkoholyse, Aminolyse oder Hydrolyse hergestellt. Bevorzugt sind Vinylester linearer und verzweigter C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Carbonsäuren, ganz besonders bevorzugt ist Vinylacetat. Die Vinylester können selbstverständlich auch im Gemisch eingesetzt werden.

Als Comonomere des Vinylesters zur Synthese der Pfropfgrundlage d2) kommen beispielsweise N-Vinylcaprolactam, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, Diallylammoniumchlorid, Styrol, Alkylstyrole in Frage.

Weitere geeignete Comonomere zur Herstellung der Pfropfgrundlage d2) sind beispielsweise sind monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, sowie deren Ester, Amide und Nitrile wie z.B. Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Methacrylsäurestearylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyisobutylacrylat, Hydroxyisobutylmethacrylat, Maleinsäuremonomethylester, Maleinsäuredimethylester, Maleinsäuremonoethylester, Maleinsäurediethylester, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Maleinsäureanhydrid sowie dessen Halbesther, Alkylenglykol(meth)acrylate, Acrylamid, Methacrylamid, N-Dimethylacrylamid, N-tert.-butylacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinylether wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Butyl oder Dodecylvinylether, kationische Monomere wie Dialkylaminoalkyl(meth)acrylate und

Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide wie Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, sowie die Salze der zuletzt genannten Monomeren mit Carbonsäuren oder Mineralsäuren sowie die quarternierten Produkte.

5

Bevorzugte Propfgrundlagen d2) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender zumindest teilweiser Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse hergestellt werden.

- 10 Die Herstellung der Pfropfgrundlage d2) erfolgt nach bekannten Verfahren, zum Beispiel der Lösungs-, Fällungs-, Suspensions- oder Emulsionspolymerisation unter Verwendung von Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen Radikale bilden. Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich
- 15 von 30 bis 200°C, vorzugsweise 40 bis 110°C. Geeignete Initiatoren sind beispielsweise Azo- und Peroxyverbindungen sowie die üblichen Redoxinitiatorsysteme, wie Kombinationen aus Wasserstoffperoxid und reduzierend wirkenden Verbindungen, zum Beispiel Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und
- 20 Hydrazin. Diese Systeme können gegebenenfalls zusätzlich noch geringe Mengen eines Schwermetallsalzes enthalten.

Zur Herstellung der Pfropfgrundlage d2) werden die Estergruppen der ursprünglichen Monomere und gegebenenfalls weiterer Monomere

- 25 nach der Polymerisation durch Hydrolyse, Alkoholyse oder Aminolyse zumindest teilweise gespalten. Im nachfolgenden wird dieser Verfahrensschritt allgemein als Verseifung bezeichnet. Die Verseifung erfolgt in an sich bekannter Weise durch Zugabe einer Base oder Säure, bevorzugt durch Zugabe einer Natrium- oder
- 30 Kaliumhydroxidlösung in Wasser und/oder Alkohol. Besonders bevorzugt werden methanolische Natrium- oder Kaliumhydroxidlösungen eingesetzt. Die Verseifung wird bei Temperaturen im Bereich von 10 bis 80°C, bevorzugt im Bereich von 20 bis 60°C, durchgeführt. Der Verseifungsgrad hängt ab von der Menge der eingesetzten Base
- 35 bzw. Säure, von der Verseifungstemperatur, der Verseifungszeit und dem Wassergehalt der Lösung.

Besonders bevorzugte Propfgrundlagen d2) sind Polymerisate, die durch Homopolymerisation von Vinylacetat und anschließender

- 40 zumindest teilweiser Verseifung hergestellt werden. Solche Polyvinylalkoholeinheiten enthaltenden Polymere sind unter dem Namen Mowiol® erhältlich.

- Bevorzugt werden als Komponente d) Stärke und/oder Stärkederivate
- 45 d3) eingesetzt. Dazu zählen Substanzen, die Saccharid-Strukturen enthalten. Solche natürlichen Substanzen sind beispielsweise Saccharide pflanzlicher oder tierischer Herkunft oder Produkte, die

durch Metabolisierung durch Mikroorganismen entstanden sind, sowie deren Abbauprodukte. Geeignete Pflanzengrundlagen d3) sind beispielsweise Oligosaccharide, Polysaccharide, oxidativ, enzymatisch oder hydrolytisch abgebaute Polysaccharide, oxidativ  
5 hydrolytisch abgebaute oder oxidativ enzymatisch abgebaute Polysaccharide, chemisch modifizierte Oligo- oder Polysaccharide und Mischungen davon. Bevorzugte Produkte sind die in US 5,334,287 in Spalte 4, Zeile 20 bis Spalte 5, Zeile 45 genannten Verbindungen.

10 Geeignete kommerziell erhältliche Produkte sind die C-Pur® und C-Dry®-Marken der Fa. Cerestar.

Gewünschtenfalls können Gemische von Verbindungen der Komponente d) eingesetzt werden. Vorteilhaft sind z.B. Gemische, die wenig-  
15 stens eine Verbindung d2) und wenigstens eine Verbindung d3) enthalten.

Das erfindungsgemäße und in einer ersten Ausführungsform in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzte Copolymer A) ist vorzugs-  
20 weise erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- a) 10 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Methacrylsäureamid,
- 25 b) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d) Vinylpyrrolidon und/oder Vinylcaprolactam,
- c) 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d) wenigstens einer von a) und b) verschiedenen,  
30 damit copolymerisierbaren ungesättigten wasserlöslichen Verbindung,

gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Polymeren d2) und/oder  
35 Stärke und Stärkederivaten d3).

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat A) erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- 40 a) 20 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamid,
- b) 40 bis 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon,

in Gegenwart von 1 bis 20 Gew.-% Polymeren d2) und/oder Stärke  
45 und Stärkederivaten d3).

## 20

Des weiteren besonders bevorzugt ist das Copolymerisat A) erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- 5
- a) 30 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamid,
  - b) 20 bis 60 Gew.-% Vinylpyrrolidon und  
1 bis 20 Gew.-% Vinylcaprolactam.

Des Weiteren bevorzugt ist das Copolymerisat A), erhältlich durch  
10 radikalische Polymerisation von

- a) 20 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamid,
- b) 40 bis 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon und
- 15 c) 1 bis 20 Gew.-% wenigstens einer von a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren wasserlöslichen Verbindung.

Das erfindungsgemäße und in den erfindungsgemäßen Mitteln einge-  
20 setzte Copolymer A) ist in einer zweiten Ausführungsform vorzugsweise erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

- a) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Methacrylsäureamid,
- 25 b) 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer Verbindung, ausgewählt unter Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, N,N-Dimethylacrylamid und Mischungen davon,
- 30 c) 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d) wenigstens einer von a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren ungesättigten wasserlöslichen Verbindung, die ausgewählt ist unter Vinylimidazol und Derivaten davon, Polyetheracrylaten und Mischungen davon,
- 35

gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Polymeren d2), die sich von Vinylalkohol ableiten, und gegebenenfalls in Gegenwart von  
40 bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens eines Vernetzers.

Des Weiteren bevorzugt ist das Copolymerisat A) erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- 45
- a) 7 bis 45 Gew.-% Methacrylsäureamid,

## 21

b) 50 bis 80 Gew.-% wenigstens einer Verbindung ausgewählt unter Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, N,N-Dimethylacrylamid und Mischungen davon,

5 c) 0,3 bis 10 Gew.-% wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter Vinylimidazol und Derivaten davon, Polyetheracrylaten und Mischungen davon,

in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% Polymeren d2), die sich von 10 Vinylalkohol ableiten.

Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat A) erhältlich durch radikalische Polymerisation von

15 a) 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 43 Gew.-%, Methacrylsäureamid,

b) 50 bis 80 Gew.-% Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam und

20 c) 0,3 bis 10 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon.

Des Weiteren bevorzugt ist das Copolymerisat A) erhältlich durch radikalische Polymerisation von

25

a) 10 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 43 Gew.-%, und insbesondere 30 bis 40 Gew.-%, Methacrylsäureamid,

30 b) 50 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 70 Gew.-%, Vinylpyrrolidon und

c) 0,5 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-%, Vinylimidazol.

35 Die Herstellung der Copolymere A) erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren, vorzugsweise durch Lösungs-Polymerisation.

Die Polymerisationstemperaturen liegen vorzugsweise in einem Bereich von etwa 30 bis 120°C, besonders bevorzugt 40 bis 100°C. Die Polymerisation erfolgt üblicherweise unter atmosphärischem Druck, sie kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck ablaufen. Ein geeigneter Druckbereich liegt zwischen 1 und 5 bar.

45 Zur Herstellung der Polymerisate können die Monomeren gegebenenfalls in Gegenwart der Komponente d) sowohl mit Hilfe von Radikale bildenden Initiatoren als auch durch Einwirkung energiereicher

cher Strahlung, worunter auch die Einwirkung energiereicher Elektronen verstanden werden soll, polymerisiert werden.

- Als Initiatoren für die radikalische Polymerisation können die
- 5 hierfür üblichen Peroxo- und/oder Azo-Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Alkali- oder Ammoniumperoxidisulfate, Diacetylperoxid, Dibenzoylperoxid, Succinylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat,
- 10 tert.-Butylpermaleinat, Cumolhydroperoxid, Diisopropylperoxidicarbamat, Bis-(o-toluoyl)-peroxid, Didecanoylperoxid, Dioctanoylperoxid, Dilauroylperoxid, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butylperacetat, Di-tert.-Amylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid,
- 15 Azo-bis-isobutyronitril, Azo-bis-(2-amidonopropan)dihydrochlorid oder 2-2'-Azo-bis-(2-methyl-butyronitril). Geeignet sind auch Initiatormischungen oder Redox-Initiator-Systeme, wie z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert.-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit,
- 20 tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

- Die Polymerisation kann auch durch Einwirkung von ultravioletter Strahlung, gegebenenfalls in Gegenwart von UV-Initiatoren, durchgeführt werden. Für das Polymerisieren unter Einwirkung von UV-
- 25 Strahlen setzt man die dafür üblicherweise in Betracht kommenden Photoinitiatoren bzw. Sensibilisatoren ein. Hierbei handelt es sich beispielsweise um Verbindungen wie Benzoin und Benzoinether,  $\alpha$ -Methylbenzoin oder  $\alpha$ -Phenylbenzoin. Auch sogenannte Triplett-Sensibilisatoren, wie Benzoyldiketale, können verwendet werden.
- 30 Als UV-Strahlungsquellen dienen beispielsweise neben energiereichen UV-Lampen, wie Kohlenbogenlampen, Quecksilberdampflampen oder Xenonlampen auch UV-arme Lichtquellen, wie Leuchtstoffröhren mit hohem Blauanteil.

- 35 Die verwendeten Mengen an Initiator bzw. Initiatorgemischen bezogen auf eingesetzte Monomere liegen im Allgemeinen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 5 Gew.-%.

- Die Polymerisation kann beispielsweise in Substanz erfolgen. Bei
- 40 der Polymerisation in Substanz unter Verwendung einer Pfpfgrundlage d) kann diese in mindestens einem Monomer und eventuell weiteren Comonomeren gelöst und nach Zugabe eines Polymerisationsinitiators kann die Mischung auspolymerisiert werden. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem
- 45 man zunächst einen Teil, z.B. 10 % des zu polymerisierenden Gemisches aus der Pfpfgrundlage d), mindestens einem Monomeren der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren und Initiator vorlegt,

das Gemisch auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Die Polymerisate können auch dadurch erhalten werden, daß man die Pfpf-  
5 grundlage d) in einem Reaktor vorlegt, auf die Polymerisationstemperatur erwärmt und mindestens ein Monomer der Gruppe a), eventuell weiteren Comonomeren und Polymerisationsinitiator entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügt und polymerisiert.

10 Bevorzugt ist die Polymerisation in einem Lösemittel. Geeignete Lösemittel sind wässrige Lösungsmittel, wie Wasser und Gemische aus Wasser mit wassermischbaren Lösungsmitteln, beispielsweise  
15 Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol sowie Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol sowie die Methyl- oder Ethylether der zweiwertigen Alkohole, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Glycerin und Dioxan. Besonders  
20 bevorzugt ist die Polymerisation in Wasser oder einem Wasser/Alkohol-Gemisch, beispielsweise in einem Wasser/Ethanol-Gemisch. Das Verhältnis von Alkohol zu Wasser liegt in solchen Gemischen bevorzugt in einem Bereich von 1:1 bis 1:7 Vol.-%.

Zur Einstellung des Molekulargewichts kann die Polymerisation in  
25 Gegenwart wenigstens eines Reglers erfolgen. Als Regler können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verbindungen, wie z.B. Schwefelverbindungen, z.B. Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglycolat, Thioglycolsäure oder Dodecylmercaptan sowie Tribromchlor-  
30 methan oder andere Verbindungen, die regelnd auf das Molekulargewicht der erhaltenen Polymerisate wirken, eingesetzt werden. Bevorzugt werden siliconfreie Regler eingesetzt.

Zur Erzielung möglichst reiner Polymere mit geringem Restmonomergehalt kann sich an die Polymerisation (Hauptpolymerisation) ein  
35 Nachpolymerisationsschritt anschließen. Die Nachpolymerisation kann in Gegenwart desselben oder eines anderen Initiatorsystems wie die Hauptpolymerisation erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Nachpolymerisation mindestens bei der gleichen, vorzugsweise bei  
40 einer höheren Temperatur als die Hauptpolymerisation. Die Temperatur bei der Haupt- und der Nachpolymerisation beträgt vorzugsweise höchstens 90 °C.

Weiterhin führt man zur Erzielung möglichst reiner Polymere mit geringem Restmonomergehalt die Polymerisation vorzugsweise bei  
45 einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 8, besonders bevorzugt von 6,4 bis 7,4, durch, um unter den Polymerisationsbedingungen gegebenenfalls entstehenden Ammoniak, der gegebenenfalls mit Monomeren



zu unerwünschten Nebenprodukten reagieren kann, zu entfernen. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt durch Zugabe einer geeigneten Säure, wie Milchsäure.

- 5 Produkte mit besonders hoher Reinheit und entsprechend vorteilhaften Eigenschaften für einen Einsatz in der Kosmetik können erzielt werden, wenn das Reaktionsprodukt nach der Polymerisation, gegebenenfalls vor und/oder nach einer Nachpolymerisation, einer Wasserdampfdestillation bzw. einem Strippen mit Wasserdampf un-
- 10 terzogen wird. Auch diese Behandlung mit Wasserdampf dient im Wesentlichen der Entfernung von Ammoniak und weiterer unerwünschter, mit Wasserdampf entfernbaren Nebenprodukte aus dem Reaktionsgemisch. Vorzugsweise erfolgt die Wasserdampf-Behandlung zumindest zwischen Haupt- und Nachpolymerisation. Der pH-Wert des
- 15 Polymerisationsprodukts wird vorzugsweise vor der Wasserdampf-Behandlung auf einen Wert von höchstens 6 eingestellt. Die Temperatur des eingesetzten Wasserdampfs und der behandelten Polymerlösung beträgt vorzugsweise mindestens 90 °C.
- 20 Copolymere A), die Basengruppen enthalten, können teilweise oder vollständig neutralisiert werden. Polymere mit Amingruppen können auch durch Quaternisierungsmittel, z.B. mit Alkylierungsmitteln, wie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylhalogeniden oder -sulfaten in kationische Gruppen überführt werden. Beispiele solcher Alkylierungsmittel sind
- 25 Ethylchlorid, Ethylbromid, Methylchlorid, Methylbromid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat. In aller Regel weisen die erhaltenen Salze der Polymere eine bessere Wasserlöslichkeit oder Dispergierbarkeit in Wasser auf als die nicht neutralisierten oder quaternisierten Polymere.
- 30 Wird bei der Herstellung der Polymere ein organisches Lösungsmittel eingesetzt, so kann dieses durch übliche, dem Fachmann bekannte Verfahren, z.B. durch Destillation bei vermindertem Druck, entfernt werden.
- 35 Die Polymerlösungen können durch verschiedene Trocknungsverfahren, wie z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Spray Drying, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung in Pulverform überführt werden. Bevorzugt wird die Sprühtrocknung eingesetzt. Die so erhaltenen
- 40 Polymer-Trockenpulver lassen sich vorteilhafterweise durch Lösen bzw. Redispergieren in Wasser erneut in eine wässrige Lösung bzw. Dispersion überführen. Pulverförmige Copolymere haben den Vorteil einer besseren Lagerfähigkeit, einer einfacheren Transportmöglichkeit und zeigen in der Regel eine geringere Neigung für Keim-
- 45 befall.

Gegenstand der Erfindung sind auch die Copolymere A).

Der kosmetisch akzeptable Träger B) ist vorzugsweise ausgewählt unter

5

i) Wasser,

ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise  
C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen,

10

iii) Ölen, Fetten, Wachsen,

iv) von iii) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit  
ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,

15

v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,

vi) Fettsäuren,

20 vii) Fettalkoholen

und Mischungen davon.

Die erfindungsgemäßen Mittel weisen z.B. eine Öl- bzw. Fettkompo-  
nente B) auf, die ausgewählt ist unter: Kohlenwasserstoffen ge-  
ringer Polarität, wie Mineralölen; linearen gesättigten Kohlen-  
wasserstoffen, vorzugsweise mit mehr als 8 C-Atomen, wie Tetra-  
decan, Hexadecan, Octadecan etc.; cyclischen Kohlenwasserstoffen,  
wie Decahydronaphthalin; verzweigten Kohlenwasserstoffen; tieri-  
schen und pflanzlichen Ölen; Wachsen; Wachsestern; Vaseline;  
Estern, bevorzugt Estern von Fettsäuren, wie z.B. die Ester von  
C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Monoalkoholen mit C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäuren, wie Isopropyliso-  
stearat, n-Propylmyristat, iso-Propylmyristat, n-Propylpalmitat,  
iso-Propylpalmitat, Hexacosanypalmitat, Octacosanypalmitat,  
35 Triacontanypalmitat, Dotriacontanypalmitat, Tetratriacontanypal-  
mitat, Hexacosanystearat, Octacosanystearat, Triacontanys-  
tearat, Dotriacontanystearat, Tetratriacontanystearat;  
Salicylaten, wie C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Salicylaten, z.B. Octylsalicylat; Benzoa-  
testern, wie C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylbenzoaten, Benzylbenzoat; anderen kosme-  
40 tischen Estern, wie Fettsäuretriglyceriden, Propylenglykolmono-  
laurat, Polyethylenglykolmonolaurat, C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>-Alkylactaten, etc.  
und Mischungen davon.

Geeignete Siliconöle B) sind z.B. lineare Polydimethylsiloxane,  
45 Poly(methylphenylsiloxane), cyclische Siloxane und Mischungen da-  
von. Das zahlenmittlere Molekulargewicht der Polydimethylsiloxane  
und Poly(methylphenylsiloxane) liegt vorzugsweise in einem Be-

reich von etwa 1000 bis 150000 g/mol. Bevorzugte cyclische Siloxane weisen 4- bis 8-gliedrige Ringe auf. Geeignete cyclische Siloxane sind z.B. unter der Bezeichnung Cyclomethicon kommerziell erhältlich.

- 5 Bevorzugte Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind ausgewählt unter Paraffin und Paraffinölen; Vaseline; natürlichen Fetten und Ölen, wie Castoröl, Sojaöl, Erdnussöl, Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sesamöl, Avocadoöl, Kakaobutter, Mandelöl, Pfirsichkernöl, Ricinusöl, Lebertran, Schweineschmalz, Walrat, Spermacetöl, Spermöl, 10 Weizenkeimöl, Macadamianussöl, Nachtkerzenöl, Jojobaöl; Fettalkoholen, wie Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Oleylalkohol, Cetylalkohol; Fettsäuren, wie Myristinsäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und davon verschiedenen gesättigten, ungesättigten und substituier- 15 ten Fettsäuren; Wachsen, wie Bienenwachs, Carnaubawachs, Candilillawachs, Walrat sowie Mischungen der zuvor genannten Öl- bzw. Fettkomponenten.
- 20 Geeignete kosmetisch und pharmazeutisch verträgliche Öl- bzw. Fettkomponenten B) sind in Karl-Heinz Schrader, Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika, 2. Auflage, Verlag Hüthig, Heidelberg, S. 319-355 beschrieben, worauf hier Bezug genommen wird.
- 25 Geeignete hydrophile Träger B) sind ausgewählt unter Wasser, 1-, 2- oder mehrwertigen Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbit, etc.
- 30 Bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Mitteln kann es sich um hautkosmetische, dermatologische oder haarkosmetische Mittel handeln.

- Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Mittel in Form eines 35 Gels, Schaums, Sprays, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste vor. Gewünschtenfalls können auch Liposomen oder Mikrosphären eingesetzt werden.

- Die erfindungsgemäßen kosmetisch oder pharmazeutisch aktiven Mittel 40 können zusätzlich kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sowie Hilfsstoffe enthalten.

- Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel wenigstens ein wie vorstehend definiertes Copolymer A, wenigstens 45 einen wie vorstehend definierten Träger B und wenigstens einen, von Copolymer A verschiedenen Bestandteil, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Kon-

## 27

servierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweißhydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzen, Weichmachern. Geeignete Verdicker sind z. B. die Aculyl®-Marken der Fa. Rohm und Haas, wie Aculyl®22 (Copolymerisat aus Acrylaten und Methacrylsäureethoxilaten mit Stearylrest (20 EO-Einheiten)) und Aculyl®28 (Copolymerisat aus Acrylaten und Methacrylsäureethoxilaten mit Behenylrest (25 EO-Einheiten)).

Geeignete kosmetisch und/oder dermatologisch aktive Wirkstoffe sind z.B. färbende Wirkstoffe, Haut- und Haarpigmentierungsmittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Bleichmittel, Keratin-härtende Stoffe, antimikrobielle Wirkstoffe, Lichtfilterwirkstoffe, Repellentwirkstoffe, hyperemisierend wirkende Stoffe, keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe, Antischuppenwirkstoffe, Antiphlogistika, keratinisierend wirkende Stoffe, antioxidativ bzw. als Radikalfänger aktive Wirkstoffe, hautbefeuchtende oder -feuchthaltende Stoffe, rückfettende Wirkstoffe, antierythematös oder antiallergisch aktive Wirkstoffe und Mischungen davon.

Künstlich hautbräunende Wirkstoffe, die geeignet sind, die Haut ohne natürliche oder künstliche Bestrahlung mit UV-Strahlen zu bräunen, sind z.B. Dihydroxyaceton, Alloxan und Walnussschalenextrakt. Geeignete Keratin-härtende Stoffe sind in der Regel Wirkstoffe, wie sie auch in Antitranspirantien eingesetzt werden, wie z.B. Kaliumaluminiumsulfat, Aluminiumhydroxychlorid, Aluminiumlactat, etc. Antimikrobielle Wirkstoffe werden eingesetzt, um Mikroorganismen zu zerstören bzw. ihr Wachstum zu hemmen und dienen somit sowohl als Konservierungsmittel als auch als desodorierend wirkender Stoff, welcher die Entstehung oder die Intensität von Körpergeruch vermindert. Dazu zählen z.B. übliche, dem Fachmann bekannte Konservierungsmittel, wie p-Hydroxybenzoesäureester, Imidazolidinyl-Harnstoff, Formaldehyd, Sorbinsäure, Benzoessäure, Salicylsäure, etc. Derartige desodorierend wirkende Stoffe sind z.B. Zinkricinoleat, Triclosan, Undecylensäurealkylolamide, Citronensäuretriethylester, Chlorhexidin etc. Geeignete Lichtfilterwirkstoffe sind Stoffe, die UV-Strahlen im UV-B- und/oder UV-A-Bereich absorbieren. Geeignete UV-Filter sind z.B. 2,4,6-Triaryl-1,3,5-triazine, bei denen die Arylgruppen jeweils wenigstens einen Substituenten tragen können, der vorzugsweise ausgewählt ist unter Hydroxy, Alkoxy, speziell Methoxy, Alkoxycarbonyl, speziell Methoxycarbonyl und Ethoxycarbonyl und Mischungen davon.

- Geeignet sind weiterhin p-Aminobenzoesäureester, Zimtsäureester, Benzophenone, Campherderivate sowie UV-Strahlen abhaltende Pigmente, wie Titandioxid, Talkum und Zinkoxid. Geeignete Repellent-  
5 Tiere, insbesondere Insekten, vom Menschen abzuhalten oder zu vertreiben. Dazu gehört z.B. 2-Ethyl-1,3-hexandiol, N,N-Diethyl-m-toluamid etc. Geeignete hyperemisierend wirkende Stoffe, welche die Durchblutung der Haut anregen, sind z.B. ätherische Öle, wie Latschenkiefer, Lavendel, Rosmarin, Wacholderbeer, Rosskastanien-  
10 extrakt, Birkenblätterextrakt, Heublumenextrakt, Ethylacetat, Campher, Menthol, Pfefferminzöl, Rosmarinextrakt, Eukalyptusöl, etc. Geeignete keratolytisch und keratoplastisch wirkende Stoffe sind z.B. Salicylsäure, Kalziumthioglykolat, Thioglykolsäure und ihre Salze, Schwefel, etc. Geeignete Antischuppen-Wirkstoffe sind  
15 z.B. Schwefel, Schwefelpolyethylenglykolsorbitanmonooleat, Schwefelricinolpolyethoxylat, Zinkpyrithion, Aluminiumpyrithion, etc. Geeignete Antiphlogistika, die Hautreizungen entgegenwirken, sind z.B. Allantoin, Bisabolol, Dragosantol, Kamillenextrakt, Panthenol, etc.

20

- Die erfindungsgemäßen kosmetischen Mittel können als kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirkstoff (wie auch gegebenenfalls als Hilfsstoff) wenigstens ein kosmetisch oder pharmazeutisch akzeptables von Verbindungen der Komponente A) verschiedenes Polymer  
25 enthalten. Dazu zählen ganz allgemein anionische, kationische, amphotere und neutrale Polymere.

- Beispiele für anionische Polymere sind Homo- und Copolymerisate von Acrylsäure und Methacrylsäure oder deren Salze, Copolymere  
30 von Acrylsäure und Acrylamid und deren Salze; Natriumsalze von Polyhydroxycarbonsäuren, wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyester, Polyurethane, z.B. Luviset PUR® der Fa. BASF, und Polyharnstoffe. Besonders geeignete Polymere sind Copolymere aus t-Butylacrylat, Ethylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luvimer® 100P),  
35 Copolymere aus Ethylacrylat und Methacrylsäure (z.B. Luviflex® Soft und Luvimer® MAE), Copolymere aus N-tert.-Butylacrylamid, Ethylacrylat, Acrylsäure (Ultrahold® 8, strong), Copolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und gegebenenfalls weitere Vinylester (z.B. Luviset® Marken), Maleinsäureanhydridcopolymere, gegebenenfalls mit Alkohol umgesetzt, anionische Polysiloxane, z.B. carboxyfunktionelle, t-Butylacrylat, Methacrylsäure (z.B. Luviskol® VBM), Copolymere von Acrylsäure und Methacrylsäure mit hydrophoben Monomeren, wie z.B. C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylester der Meth(acrylsäure), C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylester, C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub>-Alkylvinylether und Hyaluronsäure.  
45 Beispiele für anionische Polymere sind weiterhin Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn® (National Starch) und Gafset® (GAF) im Handel sind

und Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviflex® (BASF). Weitere geeignete Polymere sind das unter der Bezeichnung Luviflex® VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymer und Natriumsulfonat-haltige Polyamide oder Natriumsulfonat-haltige Polyester.

Weitere geeignete Polymere sind kationische Polymere mit der Bezeichnung Polyquaternium nach INCI, z.B. Copolymere aus Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® FC, Luviquat® HM, Luviquat® MS, Luviquat® Care), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert mit Diethylsulfat (Luviquat® PQ 11), Copolymere aus N-Vinylcaprolactam/N-Vinylpyrrolidon/N-Vinylimidazoliumsalzen (Luviquat® Hold); kationische Cellulosederivate (Polyquaternium-4 und -10), Acrylamidocopolymere (Polyquaternium-7) und Chitosan. Geeignete kationische (quaternisierte) Polymere sind auch Merquat® (Polymer auf Basis von Dimethyldiallylammoniumchlorid), Gafquat® (quaternäre Polymere, die durch Reaktion von Polyvinylpyrrolidon mit quaternären Ammoniumverbindungen entstehen), Polymer JR (Hydroxyethylcellulose mit kationischen Gruppen) und kationische Polymere auf pflanzlicher Basis, z.B. Guarpolymere, wie die Jaguar®-Marken der Fa. Rhodia.

Weitere geeignete Polymere sind auch neutrale Polymere, wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und Vinylacetat und/oder Vinylpropionat, Polysiloxane, Polyvinylcaprolactam und andere Copolymere mit N-Vinylpyrrolidon, Polyethylenimine und deren Salze, Polyvinylamine und deren Salze, Cellulosederivate, Polyasparaginsäuresalze und Derivate. Dazu zählt beispielsweise Luviflex® Swing (teilverseiftes Copolymerisat von Polyvinylacetat und Polyethylenglykol, Fa. BASF).

Geeignete Polymere sind auch nichtionische, wasserlösliche bzw. wasserdispergierbare Polymere oder Oligomere, wie Polyvinylcaprolactam, z.B. Luviskol® Plus (BASF), oder Polyvinylpyrrolidon und deren Copolymere, insbesondere mit Vinylestern, wie Vinylacetat, z.B. Luviskol® VA 37 (BASF); Polyamide, z.B. auf Basis von Itaconsäure und aliphatischen Diaminen, wie sie z.B. in der DE-A-43 33 238 beschrieben sind.

Geeignete Polymere sind auch amphotere oder zwitterionische Polymere, wie die unter den Bezeichnungen Amphomer® (National Starch) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere sowie zwitterionische Polymere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbart sind. Acrylamidopropyltrimethylammoniumch-

lorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung 5 Amersette® (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind, und Copolymere aus Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat und Acrylsäure (Jordapon®).

Geeignete Polymere sind auch nichtionische, siloxanhaltige, was- 10 serlösliche oder -dispergierbare Polymere, z.B. Polyethersiloxane, wie Tegopren® (Fa. Goldschmidt) oder Belsil® (Fa. Wacker).

Die Formulierungsgrundlage erfindungsgemäßer pharmazeutischer Mittel enthält bevorzugt pharmazeutisch akzeptable Hilfsstoffe. 15 Pharmazeutisch akzeptabel sind die im Bereich der Pharmazie, der Lebensmitteltechnologie und angrenzenden Gebieten bekanntermaßen verwendbaren Hilfsstoffe, insbesondere die in einschlägigen Arzneibüchern (z.B. DAB Ph. Eur. BP NF) gelisteten sowie andere Hilfsstoffe, deren Eigenschaften einer physiologischen Anwendung 20 nicht entgegenstehen.

Geeignete Hilfsstoffe können sein: Gleitmittel, Netzmittel, emulgierende und suspendierende Mittel, konservierende Mittel, Antioxidantien, Antireizstoffe, Chelatbildner, Emulsionsstabilisatoren, 25 Filmbildner, Gelbildner, Geruchsmaskierungsmittel, Harze, Hydrokolloide, Lösemittel, Lösungsvermittler, Neutralisierungsmittel, Permeationsbeschleuniger, Pigmente, quaternäre Ammoniumverbindungen, Rückfettungs- und Überfettungsmittel, Salben-, Creme- oder Öl-Grundstoffe, Siliconderivate, Stabilisatoren, Sterilantien, Treibmittel, Trocknungsmittel, Trübungsmittel, Verdickungsmittel, Wachse, Weichmacher, Weißöle. Eine diesbezügliche Ausgestaltung beruht auf fachmännischem Wissen, wie sie beispielsweise in Fiedler, H. P. Lexikon der Hilfsstoffe für Pharmazie, Kosmetik und angrenzende Gebiete, 4. Aufl., Aulendorf: ECV- 35 Editio-Kantor-Verlag, 1996, dargestellt sind.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen dermatologischen Mittel können die Wirkstoffe mit einem geeigneten Hilfsstoff (Exzipient) vermischt oder verdünnt werden. Exzipienten können feste, halb 40 feste oder flüssige Materialien sein, die als Vehikel, Träger oder Medium für den Wirkstoff dienen können. Die Zumischung weiterer Hilfsstoffe erfolgt gewünschtenfalls in der dem Fachmann bekannten Weise.

45 Nach einer ersten bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Hautreinigungsmittel.

Bevorzugte Hautreinigungsmittel sind Seifen von flüssiger bis gelförmiger Konsistenz, wie Transparentseifen, Luxusseifen, Deo-seifen, Cremeseifen, Babyseifen, Hautschutzseifen, Abrasiveseifen und Syndets, pasteuse Seifen, Schmierseifen und Waschpasten, 5 flüssige Wasch-, Dusch- und Badepräparate, wie Waschlotionen, Duschbäder und -gele, Schaumbäder, Ölbäder und Scrub-Präparate.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um kosmetische Mittel zur 10 Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemittel oder Zubereitungen für die dekorative Kosmetik.

Besonders bevorzugt handelt es sich um Hautpflegemittel, Intimpflegemittel, Fußpflegemittel, Lichtschutzmittel, Repellents, Ra- 15 siermittel, Haarentfernungsmittel, Antiaknemittel, Make-ups, Mascara, Lippenstifte, Lidschatten, Kajalstifte, Eyeliner, Rouges und Augenbrauenstifte.

Bei den erfindungsgemäßen Hautpflegemitteln handelt es sich insbesondere um W/O- oder O/W-Hautcremes, Tag- und Nachtcremes, Augencremes, Gesichtscremes, Antifaltencremes, Feuchthaltecremes, Bleichcremes, Vitamincremes, Hautlotionen, Pflegeelotionen und Feuchthalteelotionen.

25 Hautkosmetische und dermatologische Mittel auf Basis der zuvor beschriebenen Polymere A) zeigen vorteilhafte Wirkungen. Die Polymere können unter anderem zur Feuchthaltung und Konditionierung der Haut und zur Verbesserung des Hautgefühls beitragen. Die Polymere können auch als Verdicker in den Formulierungen wirken. 30 Durch Zusatz der erfindungsgemäßen Polymere kann in bestimmten Formulierungen eine erhebliche Verbesserung der Hautverträglichkeit erreicht werden.

Hautkosmetische und dermatologische Mittel enthalten vorzugsweise 35 wenigstens ein Copolymer A) in einem Anteil von etwa 0,001 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

40 Besonders Lichtschutzmittel auf Basis der Copolymere A) besitzen die Eigenschaft, die Verweilzeit der UV-absorbierenden Inhaltsstoffe im Vergleich zu gängigen Hilfsmitteln wie Polyvinylpyrrolidon zu erhöhen.



Je nach Anwendungsgebiet können die erfindungsgemäßen Mittel in einer zur Hautpflege geeigneten Form, wie z.B. als Creme, Schaum, Gel, Stift, Mousse, Milch, Spray (Pumpspray oder treibmittelhaltiger Spray) oder Lotion appliziert werden.

5

Die hautkosmetischen Zubereitungen können neben den Polymeren A) und geeigneten Trägern noch weitere in der Hautkosmetik übliche Wirkstoffe und Hilfsstoffe, wie zuvor beschrieben, enthalten.

- 10 Dazu zählen vorzugsweise Emulgatoren, Konservierungsmittel, Parfüm-  
öle, kosmetische Wirkstoffe wie Phytantriol, Vitamin A, E und C, Retinol, Bisabolol, Panthenol, Lichtschutzmittel, Bleichmittel, Färbemittel, Tönungsmittel, Bräunungsmittel, Collagen, Eiweißhydrolysate, Stabilisatoren, pH-Wert-Regulatoren, Farbstoffe, Salze, Verdicker, Gelbildner, Konsistenzgeber, Silicone,  
15 Feuchthaltemittel, Rückfetter und weitere übliche Additive.

- Bevorzugte Öl- und Fettkomponenten der hautkosmetischen und dermatologischen Mittel sind die zuvor genannten mineralischen und synthetischen Öle, wie z.B. Paraffine, Siliconöle und aliphatische Kohlenwasserstoffe mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen, tierische und pflanzliche Öle, wie z.B. Sonnenblumenöl, Kokosöl, Avocadoöl, Olivenöl, Lanolin, oder Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, wie z.B. Triglyceride von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Fettsäuren, Wachsester, wie z.B. Jojobaöl, Fettalkohole, Vaseline, hydriertes Lanolin und  
25 azetyliertes Lanolin sowie Mischungen davon.

Man kann die erfindungsgemäßen Polymere auch mit herkömmlichen Polymeren abmischen, falls spezielle Eigenschaften eingestellt werden sollen.

30

- Zur Einstellung bestimmter Eigenschaften wie z.B. Verbesserung des Anfassgefühls, des Spreitverhaltens, der Wasserresistenz und/oder der Bindung von Wirk- und Hilfsstoffen, wie Pigmenten, können die hautkosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch konditionierende Substanzen auf Basis von Siliconverbindungen enthalten. Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Polyalkylsiloxane, Polyarylsiloxane, Polyarylalkylsiloxane, Polyethersiloxane oder Siliconharze.  
35

- 40 Die Herstellung der kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen erfolgt nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren.

- Bevorzugt liegen die kosmetischen und dermatologischen Mittel in Form von Emulsionen insbesondere als Wasser-in-Öl-(W/O)- oder Öl-in-Wasser(O/W)-Emulsionen vor. Es ist aber auch möglich, andere Formulierungsarten zu wählen, beispielsweise Hydrodispersionen, Gele, Öle, Oleogele, multiple Emulsionen, beispielsweise in Form  
45

von W/O/W- oder O/W/O-Emulsionen, wasserfreie Salben bzw. Salben-  
grundlagen, usw.

Die Herstellung von Emulsionen erfolgt nach bekannten Methoden.

- 5 Die Emulsionen enthalten neben dem Copolymer A) in der Regel üb-  
liche Bestandteile, wie Fettalkohole, Fettsäureester und insbe-  
sondere Fettsäuretriglyceride, Fettsäuren, Lanolin und Derivate  
davon, natürliche oder synthetische Öle oder Wachse und Emulgato-  
ren in Anwesenheit von Wasser. Die Auswahl der Emulsionstyp-spe-  
10 zifischen Zusätze und die Herstellung geeigneter Emulsionen ist  
beispielsweise beschrieben in Schrader, Grundlagen und Rezepturen  
der Kosmetika, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 2. Auflage, 1989,  
dritter Teil, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

- 15 Eine geeignete Emulsion, z.B. für eine Hautcreme etc., enthält im  
Allgemeinen eine wässrige Phase, die mittels eines geeigneten  
Emulgatorsystems in einer Öl- oder Fettphase emulgiert ist.

- Der Anteil des Emulgatorsystems beträgt in diesem Emulsionstyp  
20 bevorzugt etwa 4 und 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der  
Emulsion. Vorzugsweise beträgt der Anteil der Fettphase etwa 20  
bis 60 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Anteil der wässrigen  
Phase etwa 20 und 70 %, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der  
Emulsion. Bei den Emulgatoren handelt es sich um solche, die in  
25 diesem Emulsionstyp üblicherweise verwendet werden. Sie werden  
z.B. ausgewählt unter: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Sorbitan-Fettsäureestern; Estern  
von Hydroxystearinsäure und C<sub>12</sub>-C<sub>30</sub>-Fettalkoholen; Mono- und  
Diestern von C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettsäuren und Glycerin oder Polyglycerin;  
Kondensaten von Ethylenoxid und Propylenglykolen; oxypropylenier-  
30 ten/oxyethylierten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkoholen; polycyclischen Alkoho-  
len, wie Sterolen; aliphatischen Alkoholen mit einem hohen Mole-  
kulargewicht, wie Lanolin; Mischungen von oxypropylenierten/poly-  
glycerinisierten Alkoholen und Magnesiumisostearat; Succinestern  
von polyoxyethylierten oder polyoxypropylenierten Fettalkoho-  
35 len; und Mischungen von Magnesium-, Calcium-, Lithium-, Zink-  
oder Aluminiumlanolat und hydriertem Lanolin oder Lanolinalkohol.

- Bevorzugte Fettkomponenten, welche in der Fettphase der Emulsio-  
nen enthalten sein können, sind: Kohlenwasserstofföle, wie Paraf-  
40 finöl, Purcellinöl, Perhydrosqualen und Lösungen mikrokristalli-  
ner Wachse in diesen Ölen; tierische oder pflanzliche Öle, wie  
Süßmandelöl, Avocadoöl, Calophyllumöl, Lanolin und Derivate davon,  
Ricinusöl, Sesamöl, Olivenöl, Jojobaöl, Karité-Öl, Hoplostethus-  
Öl; mineralische Öle, deren Destillationsbeginn unter Atmosphä-  
45 rendruck bei ca. 250 °C und deren Destillationsendpunkt bei 410 °C  
liegt, wie z.B. Vaselineöl; Ester gesättigter oder ungesättigter  
Fettsäuren, wie Alkylmyristate, z.B. i-Propyl-, Butyl- oder Ce-

tylmyristat, Hexadecylstearat, Ethyl- oder i-Propylpalmitat, Octan- oder Decansäuretriglyceride und Cetylricinoleat.

Die Fettphase kann auch in anderen Ölen lösliche Siliconöle, wie  
5 Dimethylpolysiloxan, Methylphenylpolysiloxan und das Siliconglykol-Copolymer, Fettsäuren und Fettalkohole enthalten.

Um die Retention von Ölen zu begünstigen, können neben den Polymeren A) auch Wachse verwendet werden, wie z.B. Carnaubawachs,  
10 Candilillawachs, Bienenwachs, mikrokristallines Wachs, Ozokeritwachs und Ca-, Mg- und Al-Oleate, -Myristate, -Linoleate und -Stearate.

Im Allgemeinen werden die Wasser-in-Öl-Emulsionen so hergestellt,  
15 dass die Fettphase und der Emulgator in einen Ansatzbehälter gegeben werden. Man erwärmt diesen bei einer Temperatur von etwa 50 bis 75 °C, gibt dann die in Öl löslichen Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe zu und fügt unter Rühren Wasser hinzu, welches vorher etwa auf die gleiche Temperatur erwärmt wurde und worin man gegebenfalls die wasserlöslichen Ingredienzien vorher gelöst hat.  
20 Man rührt, bis man eine Emulsion der gewünschten Feinheit erhält und lässt dann auf Raumtemperatur abkühlen, wobei gegebenenfalls weniger gerührt wird.

25 Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Duschgel, eine Shampoo-Formulierung oder ein Badepräparat.

Solche Formulierungen enthalten wenigstens ein Polymer A) sowie  
30 üblicherweise anionische Tenside als Basistenside und amphotere und/oder nichtionische Tenside als Cotenside. Weitere geeignete Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe sind im Allgemeinen ausgewählt unter Lipiden, Parfümölen, Farbstoffen, organischen Säuren, Konservierungsstoffen und Antioxidantien sowie Verdickern/Gelbild-  
35 nern, Hautkonditioniermitteln und Feuchthaltemitteln.

Diese Formulierungen enthalten vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 30 Gew.-% Tenside, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung.

40

In den Wasch-, Dusch- und Badepräparaten können alle in Körperreinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten anionische, neutrale, amphotere oder kationische Tenside verwendet werden.

45 Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkoylsarkosinate, Acyltaurate,

Acylisothionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefinsulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, 5 Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxideinheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten im Molekül aufweisen.

Dazu zählen z.B. Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdodecylbenzolsulfonat, Triethanolamindodecylbenzolsulfonat. 10

Geeignete amphotere Tenside sind z.B. Alkylbetaine, Alkylamido-propylbetaine, Alkylsulfobetaine, Alkylglycinate, Alkylcarboxyglycinate, Alkylamphoacetate oder -propionate, Alkylamphodiacetate oder -dipropionate. 15

Beispielsweise können Cocodimethylsulfopropylbetain, Laurylbetain, Cocamidopropylbetain oder Natriumcocamphopropionat eingesetzt werden. 20

Als nichtionische Tenside sind beispielsweise geeignet die Umsetzungsprodukte von aliphatischen Alkoholen oder Alkylphenolen mit 6 bis 20 C-Atomen in der Alkylkette, die linear oder verzweigt sein kann, mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid. Die Menge Alkylenoxid beträgt ca. 6 bis 60 Mole auf ein Mol Alkohol. Ferner sind Alkylaminoxide, Mono- oder Dialkylalkanolamide, Fettsäureester von Polyethylenglykolen, ethoxylierte Fettsäureamide, Alkylpolyglycoside oder Sorbitanetherester geeignet. 25 30

Außerdem können die Wasch-, Dusch- und Badepräparate übliche kationische Tenside enthalten, wie z.B. quaternäre Ammoniumverbindungen, beispielsweise Cetyltrimethylammoniumchlorid. 35

Zusätzlich können auch weitere übliche kationische Polymere eingesetzt werden, so z.B. Copolymere aus Acrylamid und Dimethyldiallylammoniumchlorid (Polyquaternium-7), kationische Cellulose- 40 derivate (Polyquaternium-4, -10), Guarhydroxypropyltrimethylammoniumchlorid (INCI: Hydroxylpropyl Guar Hydroxypropyltrimonium Chloride), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon und quaternisiertem N-Vinylimidazol (Polyquaternium-16, -44, -46), Copolymere aus N-Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat, quaternisiert 45 mit Diethylsulfat (Polyquaternium-11) und andere.

## 36

Weiterhin können die Duschgel-/Shampoo-Formulierungen Verdicker, wie z.B. Kochsalz, PEG-55, Propylene Glykol Oleate, PEG-120 Methyl Glucose Dioleate und andere, sowie Konservierungsmittel, weitere Wirk- und Hilfsstoffe und Wasser enthalten.

5

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Mitteln um ein Haarbehandlungsmittel.

10 Erfindungsgemäße Haarbehandlungsmittel enthalten vorzugsweise wenigstens ein Copolymer A) in einer Menge im Bereich von etwa 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

15 Vorzugsweise liegen die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel in Form eines Schaumfestigers, Haarmousses, Haargels, Shampoos, Haarsprays oder Haarschaums vor. Haarsprays umfassen dabei sowohl Aerosolsprays als auch Pumpsprays ohne Treibgas. Haarschäume umfassen sowohl Aerosolschäume wie auch Pumpschäume ohne Treibgas.

20 Bevorzugte Haarbehandlungsmittel liegen in Form eines Gels vor. Ein solches Haarbehandlungsmittel enthält beispielsweise:

a) 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Polymers A), wie zuvor definiert,

25

b) 0 bis 40 Gew.-% wenigstens eines Trägers (Lösungsmittels), der ausgewählt ist unter C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoholen, insbesondere Ethanol,

30 c) 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 3 Gew.-%, wenigstens eines Verdickers,

d) 0 bis 50 Gew.-% eines Treibmittels,

35 e) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, mindestens eines von a) verschiedenen Festigerpolymers, vorzugsweise eines wasserlöslichen nichtionischen Polymers,

40 f) 0 bis 1 Gew.-% wenigstens eines Rückfetters, vorzugsweise ausgewählt unter Glycerin und Glycerinderivaten,

g) 0 bis 30 Gew.-% weiterer Wirk- und/oder Hilfsstoffe, z.B. wenigstens eine Siliconverbindung,

45 h) Wasser ad 100 Gew.-%.

Die Haarbehandlungsmittel können weiterhin in Form von Haarsprays oder Haarschäumen vorliegen. Haarsprays und Haarschäume umfassen vorzugsweise überwiegend oder ausschließlich wasserlösliche oder wasserdispergierbare Komponenten. Sind die in den erfindungsgemä-

5 Ben Haarsprays und Haarschäumen eingesetzten Verbindungen wasserdispergierbar, können sie in Form von wässrigen Mikrodispersionen mit Teilchendurchmessern von üblicherweise 1 bis 350 nm, bevorzugt 1 bis 250 nm, zur Anwendung gebracht werden. Die Feststoffgehalte dieser Präparate liegen dabei üblicherweise in einem Bereich

10 reich von etwa 0,5 bis 20 Gew.-%. Diese Mikrodispersionen benötigen in der Regel keine Emulgatoren oder Tenside zu ihrer Stabilisierung.

Bevorzugte Haarbehandlungsmittel liegen in Form einer wässrigen

15 Dispersion oder in Form einer alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Lösung vor. Beispiele geeigneter Alkohole sind Ethanol, Propanol, Isopropanol und Mischungen davon.

Weiter können die erfindungsgemäßen Haarbehandlungsmittel im Allgemeinen übliche kosmetische Hilfsstoffe enthalten, beispielsweise Weichmacher, wie Glycerin und Glykol; Emollienzen; Parfüms; Tenside; UV-Absorber; Farbstoffe; antistatische Mittel; Mittel zur Verbesserung der Kämmbarkeit; Konservierungsmittel; und Entschäumer.

25 Wenn die erfindungsgemäßen Mittel als Haarspray formuliert sind, enthalten sie eine ausreichende Menge eines Treibmittels, beispielsweise einen niedrigsiedenden Kohlenwasserstoff oder Ether, wie Propan, Butan, Isobutan oder Dimethylether. Als Treibmittel

30 sind auch komprimierte Gase brauchbar, wie Stickstoff, Luft oder Kohlendioxid. Die Menge an Treibmittel kann dabei gering gehalten werden, um den VOC-Gehalt nicht unnötig zu erhöhen. Sie beträgt dann im Allgemeinen nicht mehr als 55 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels. Gewünschtenfalls sind aber auch höhere

35 VOC-Gehalte von 85 Gew.-% und darüber möglich.

Die zuvor beschriebenen Polymere A) können auch in Kombination mit anderen Haarpolymeren in den Mitteln zur Anwendung kommen. Geeignete Polymere sind die zuvor beschriebenen.

40 Die anderen Haarpolymere sind vorzugsweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels enthalten.

Ein bevorzugtes Haarbehandlungsmittel in Form eines Haarsprays

45 oder Haarschaums enthält:

- a) 0,5 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines Polymers A), wie zuvor definiert,
- b) 50 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 55 bis 99 Gew.-%, eines Trägers (Lösungsmittels), ausgewählt unter Wasser und wassermischbaren Lösungsmitteln, bevorzugt C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkoholen, insbesondere Ethanol, und Mischungen davon,
- c) 0 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 50 Gew.-%, eines Treibmittels, vorzugsweise ausgewählt unter Dimethylether und Alkanen, wie z. B. Propan/Butan-Gemischen,
- d) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10 Gew.-%, mindestens eines von a) verschiedenen Haarpolymers, vorzugsweise eines in Wasser löslichen oder dispergierbaren Polymers,
- e) 0 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 bis 2 Gew.-%, mindestens einer wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Siliconverbindung,
- sowie gegebenenfalls weitere Wirkstoffe und/oder Hilfsstoffe, wie zuvor definiert.

Das erfindungsgemäße Mittel kann als Komponente e) mindestens ein nichtionisches, siloxanhaltiges, wasserlösliches oder -dispergierbares Polymer, insbesondere ausgewählt unter den zuvor beschriebenen Polyethersiloxanen, enthalten. Der Anteil dieser Komponente beträgt dann im Allgemeinen etwa 0,001 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mittels.

Die Copolymere A) eignen sich in vorteilhafter Weise als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines wie vorstehend definierten Copolymeren A durch radikalische Polymerisation der Monomere a) mit wenigstens einem weiteren Monomer ausgewählt unter den Monomeren b) und c) gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), einer wasserlöslichen Komponente d), dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in einem wässrigen Lösungsmittel durchführt. Die obigen Ausführungen zu den bevorzugten Ausgestaltungen der Polymerisation zur Herstellung des erfindungsgemäßen Copolymers A gelten hier entsprechend.

Die Erfindung wird anhand der folgenden nicht einschränkenden Beispiele näher erläutert.

### Beispiele

5

Allgemeine Herstellungsverfahren für Beispiele 1 bis 50 und Vergleichsbeispiele A bis D: Lösungspolymerisation (Beispiel 10)

10 Zulauf 1: Monomergemisch aus:  
240 g (50 %ige wässrige Lösung) Acrylamid und  
533,4 g (15 %ige wässrige Lösung) Methacrylamid

15 Zulauf 2: Monomergemisch aus:  
120 g Vinylpyrrolidon und  
80 g Vinylcaprolactam

20 Zulauf 3: Initiatorlösung aus:  
4 g Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-  
dihydrochlorid] und  
180 g Wasser

25 Zulauf 4: Initiatorlösung aus:  
2 g Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-  
dihydrochlorid] und  
90 g Wasser

Zulauf 5: 1 g 90%ige Milchsäure in 9 g Wasser

30 In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler, Innenthermometer und vier separaten Zulaufvorrichtungen wurden 10 % von Zulauf 1, 20 % von Zulauf 2 und 10 % von Zulauf 3 in 490 g Wasser vorgelegt und die Mischung unter Rühren auf ca. 60°C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer beginnenden Viskositätserhöhung, wurde bei 65°C der Rest von Zulauf 1 innerhalb von drei Stunden, 35 der Rest von Zulauf 2 innerhalb von 1,5 Stunden und der Rest von Zulauf 3 innerhalb von vier Stunden zugegeben. In einer alternativen Ausführungsform wurde der pH-Wert der Reaktionslösung mittels Zulauf 5 auf 6,4 bis 7,4 eingestellt. Nach dem Ende der Zugabe wurde noch zwei Stunden bei dieser Temperatur nachpolymerisiert. Anschließend wurde zur Nachpolymerisation der Zulauf 4 innerhalb von 30 Minuten bei 65°C zugegeben und nach dem Ende der Zugabe wurde noch ca. zwei Stunden bei dieser Temperatur und weitere zwei Stunden bei einer Temperatur von 80 bis 90°C nachpolymerisiert. In einer alternativen Ausführungsform wurde das Reaktionsgemisch anschließend noch 1 h mit Wasserdampf bei einem pH-Wert von etwa 6 behandelt. Man erhält eine ca. 30 %-wässrige Mikrodispersion. Zum Stabilisieren wird die Lösung mit 100 ppm an 45



Euxyl®K 100 der Fa. Schülke & Mayr (5-Chlor-2-methyl-3-(2H)-isothiazolon / 2-Methyl-3-(2H)-isothiazolon / Benzylalkohol) versetzt. Beim Einsatz von Wasser/Ethanol-Gemischen kann auf den Einsatz eines Stabilisators verzichtet werden.

5

Pulverförmige Produkte können durch Sprühtrocknen oder Gefrier-trocknen erhalten werden. In Analogie wurden alle Produkte in der folgenden Liste polymerisiert.

10

Tabelle 1:

	Bsp.- Nr.	AM	MAM	VP	VCap	VFA	DMAA	350- MA	Q-DMA EMA	C-Dry MD193 4	PVOH
	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	B	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	C	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
	D	-	-	100	-	-	-	-	-	-	-
	1	80	-	20	-	-	-	-	-	-	-
20	2	80	-	-	-	-	20	-	-	-	-
	3	50	30	-	-	-	-	20	-	-	-
	4	70	-	30	-	-	-	-	-	-	-
	5	70	-	-	-	-	30	-	-	-	-
25	6	60	-	40	-	-	-	-	-	-	-
	7	60	-	-	-	-	40	-	-	-	-
	8	30	30	40	-	-	-	-	-	-	-
	9	50	-	50	-	-	-	-	-	-	-
30	10	30	20	30	20	-	-	-	-	-	-
	11	40	-	60	-	-	-	-	-	-	-
	12	40	-	30	30	-	-	-	-	-	-
	13	40	-	20	-	30	-	-	-	-	5
	14	20	20	40	-	-	-	20	-	-	-
35	15	-	40	60	-	-	-	-	-	-	-
	16	-	40	55	-	-	-	-	-	-	5
	17	-	40	50	10	-	-	-	-	-	-
	18	-	40	30	30	-	-	-	-	-	-
40	19	-	40	30	-	20	-	-	-	-	10
	20	-	35	35	-	15	-	5	-	-	5
	21	30	-	70	-	-	-	-	-	-	-
	22	30	-	65	-	-	-	5	-	-	-
45	23	30	-	60	-	-	-	10	-	-	-
	24	30	-	40	30	-	-	-	-	-	-
	25	-	30	70	-	-	-	-	-	-	-

	Bsp.- Nr.	AM	MAM	VP	VCap	VFA	DMAA	350- MA	Q-DMA EMA	C-Dry MD193 4	PVOH
5	26	-	30	30	-	30	-	-	-	-	10
	27	25	-	55	20	-	-	-	-	-	-
	28	-	25	40	-	30	-	-	-	-	5
	29	20	-	60	20	-	-	-	-	-	-
	30	20	-	40	20	-	-	20	-	-	-
10	31	-	20	40	-	35	-	-	-	-	5
	32	-	20	-	30	35	-	5	-	-	10
	33	95	-	-	-	-	-	-	5	-	-
	34	50	15	-	-	20	-	-	5	-	10
15	35	30	30	-	-	20	-	-	10	-	10
	36	40	-	58	-	-	-	-	2	-	-
	37	-	30	35	-	20	-	-	5	-	10
	38	-	30	-	-	50	-	5	5	-	10
	39	80	-	-	-	-	-	-	-	20	-
20	40	30	30	-	-	20	-	-	-	20	-
	41	50	-	30	-	-	-	-	-	20	-
	42	40	-	25	-	25	-	-	-	10	-
	43	-	30	60	-	-	-	-	-	10	-
25	44	-	30	30	-	30	-	-	-	10	-
	45	-	30	30	-	30	-	5	-	5	-
	46	-	30	30	-	30	-	-	3	7	-
	47	-	25	70	-	-	-	-	-	5	-
	48	-	25	35	-	30	-	-	2	8	-
30	49	-	20	70	-	-	-	-	-	10	-
	50	-	20	40	-	30	-	-	-	10	-

	AM	Acrylamid
	MAM	Methacrylamid
35	VP	N-Vinylpyrrolidon
	VCap	N-Vinylcaprolactam
	VFA	N-Vinylformamid
	DMAA	Dimethylacrylamid
	350-MA	Polyethylenglycolmethacrylat (Mn=350)
	Q-DMAEMA	Dimethylaminoethylmethacrylat-Dimethylsulfat
40	C-Dry MD1934	abgebaute Stärke
		(Dextrose Äquivalente DE = 38; Fa. Cerestar)
	PVOH	teilverseifter Polyvinylalkohol
		(Mowiol®4-88, Fa. Clariant)

## 42

Allgemeine Herstellungsvorschrift für Beispiele 51 bis 65: Lösungspolymerisation mit Nachpolymerisation und Wasserdampf-Behandlung (Beispiel 63)

- 5 Zulauf 1: Monomergemisch aus:  
120 g Vinylpyrrolidon und  
2 g Vinylimidazol
- 10 Zulauf 2: 466,7 g einer 15%igen wässrigen Lösung von Methacryl  
(= 70 g Methacrylamid)
- 15 Zulauf 3: Initiatorlösung aus:  
2 g Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-  
dihydrochlorid] und  
18 g Wasser
- 20 Zulauf 4: Initiatorlösung aus:  
2 g Wako V 50 [2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-  
dihydrochlorid] und  
18 g Wasser
- Zulauf 5: 3 g 25%ige Milchsäure-Lösung
- 25 Vorlage: 26,7 g einer 50%igen wässrigen Polyvinylalkohol-  
Lösung (= 8 g Mowiol®4-88)

In einer Rührapparatur mit Rückflusskühler, Innenthermometer und 4 separaten Zulaufvorrichtungen wurden 30,5 g von Zulauf 1, 117 g von Zulauf 2 und 4 g von Zulauf 3 in 150 g Wasser vorgelegt und  
30 die Mischung unter Rühren auf ca. 65 °C aufgeheizt. Nach dem Anpolymerisieren, erkennbar an einer beginnenden Viskositätssteigerung, wurde bei 65 °C der Rest von Zulauf 1 innerhalb von 3 Stunden, der Rest von Zulauf 2 in 5 Stunden und der Rest von Zulauf 3 innerhalb von 6 Stunden zugegeben, wobei die Innentemperatur auf ca.  
35 67 °C erhöht wurde. Nach dem Ende der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch ca. 2 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Die Polymerlösung wurde mit Wasserdampf 30 Minuten behandelt. Anschließend wurde der Zulauf 4 innerhalb von 30 Minuten und Zulauf 5 innerhalb von 5 Minuten hinzugefügt, und die Polymerlösung noch  
40 ca. drei Stunden bei einer Temperatur von ca. 70 °C nachpolymerisiert. Man erhielt ca. 800 g einer ca. 22%igen Polymerlösung. Die Lösung wurde mit Wasserdampf etwa 1 Stunde behandelt und bei einer Temperatur von ca. 100 °C noch 2 Stunden gerührt.

## 43

Zum Stabilisieren wurde die Lösung mit 100 ppm Euxyl K100 der Fa. Schülke & Mayr (5-Chlor-2-methyl-3-(2)-isothiazolon / 2-Methyl-3-(2H)-isothiazolon / Benzylalkohol) versetzt.

5 Pulverförmige Produkte wurden durch Sprühtrocknen oder Gefrier-trocknen erhalten.

Analog hierzu wurden alle Produkte, die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführt sind, polymerisiert.

10

Tabelle 2:

15

20

25

30

35

40

Bsp.Nr.	MAM	VP	VCap	DMAA	350-MA	VI	PVOH
51	5	70	25	--	--	--	--
52	10	70	10	--	10	--	--
53	10	70	15	--	--	5	--
54	10	67	20	--	--	3	--
55	20	70	--	10	--	--	--
56	20	70	--	--	5	5	--
57	20	68	10	--	--	2	--
58	20	70	--	--	--	4	6
59	20	72	--	--	--	3	5
60	25	62	10	--	--	3	--
61	25	72	--	--	--	3	--
62	30	68	--	--	--	2	--
63	35	60	--	--	--	1	4
64	38	60	--	--	--	2	--
65	40	58	--	--	--	2	--

VI: Vinylimidazol  
 VCap: N-Vinylcaprolactam  
 DMAA: Dimethylacrylamid  
 350-MA: Polyethylenglycolmethacrylat ( $M_n$ 350)  
 PVOH: teilverseifter Polyvinylalkohol (Mowiol®4-88,  
 Fa. Clariant)

Anwendungstechnische Eigenschaften

45 Standardformulierung:

Aus 0,5 Gew.-% eines handelsüblichen Polyacrylsäureverdickers (Carbopol 940, Fa. BFGoodrich), neutralisiert mit Triethanolamin (TEA) wird ein Gel formuliert, das bei Anwendung auf dem Haar im Wesentlichen keine Conditionier- oder Festigungswirkung zeigt.

- 5 Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 3, Vergleichsbeispiel A, wiedergegeben.

Vergleichsbeispiele B-D:

- 10 Der Gelformulierung aus der Standardformulierung werden je 3 Gew.-% eines handelsüblichen Haarpolymer (Bsp. B: Polyacrylsäureamid, C: Polyvinylformamid, D: Polyvinylpyrrolidon) zugegeben. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Produkte sind hinsichtlich ihrer Klebrigkeit noch
- 15 verbesserungswürdig.

Erfindungsgemäß:

- Der Gelformulierung aus der Standardformulierung werden je 3 Gew.-% der Copolymere 1 bis 67 als haarkosmetischer Wirkstoff zugegeben. Es resultieren klare Formulierungen mit guter Conditionier- bzw. Festigerwirkung. Die anwendungstechnischen Eigenschaften sind ebenfalls in Tabelle 3 wiedergegeben.

## 25 Bewertung:

### A) Klarheit

	Note	Klarheit	
30	1	klar	(Referenz: Carbopol 940; Polyvinylformamid mit K-Wert=40)
	1-2	fast klar	(Referenz: Luviskol®VA 64)
	2	handklar	(klar beim Ausbilden eines dünnen Films auf der Hand; Referenz: Polyvinylformamid mit K-Wert=110; Luviskol®VA 73)
35	3	leicht trüb	(Referenz: Polyvinylpyrrolidon K 90)
	4	trüb	(Referenz: Polyvinylalkohol, z.B. Mowiol®4-88)
	5	milchig	

### 40 B) Viskosität

	Note	Viskosität
45	1	sehr fest (Referenz: Gel aus 0,5 % Carbopol 940/TEA)
	2	fest
	3	mäßig fest

45

4 fließend  
5 niedrigviskos

## C) Klebrigkeit

5 Die Klebrigkeit wurde bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75 % und bei Umgebungstemperatur direkt an getrockneten Filmen der Gelformulierungen bestimmt.

10 Note Klebrigkeit  
1 nicht klebrig  
2 leicht klebrig  
3 mäßig klebrig  
4 klebrig  
5 sehr klebrig

15

Tabelle 3:

Bsp.-Nr.	A-Note (Klarheit des Gels)	B-Note (Viskosität des Gels)	C-Note (Klebrigkeit des getrockneten Films des Gels)
20	Gel aus 0,5 % Carbopol 940/TEA		
	1	1-2	1 (harter, brüchiger, unvollständiger Film)
25	Gel aus 3 % Polymer + 0,5 % Carbopol 940/TEA		
	3-4	2	1-2
30	Gel aus 3 % Polymer + 0,5 % Carbopol 940/TEA		
	1	1-2	2-3
35	Gel aus 3 % Polymer + 0,5 % Carbopol 940/TEA		
	1	1-2	3
	2	1-2	2
	3	1-2	1-2
	4	1-2	2
40	5	1-2	2
	6	1-2	1-2
	7	1-2	2
	8	1-2	1-2
	9	1	1-2
45	10	2	1-2
	11	1	1-2
	12	2	1
	13	1	1-2
	14	2	2

	Bsp.-Nr.	A-Note (Klarheit des Gels)	B-Note (Viskosi- tät des Gels)	C-Note (Klebrigkeit des getrockneten Films des Gels)
5	15	1	1-2	1-2
	16	1	1	1
	17	1	1	1
	18	2	1	1-2
10	19	1-2	1	1-2
	20	1-2	1	1-2
	21	1	1-2	2
	22	1	1-2	2
15	23	1-2	1-2	2
	24	1-2	1	1-2
	25	1-2	1-2	1-2
	26	1	1-2	1-2
20	27	1-2	1-2	1-2
	28	1	1-2	1-2
	29	1-2	1-2	1-2
	30	1-2	1-2	2
25	31	1	1	1-2
	32	1-2	1-2	1-2
	33	1-2	1-2	2
	34	1-2	2	1-2
30	35	1-2	2	2
	36	1-2	1-2	1-2
	37	1-2	1-2	1-2
	38	1-2	1-2	2
35	39	1-2	1	2
	40	1	1	2
	41	1-2	1	2
	42	1	1-2	1-2
40	43	1-2	1-2	1-2
	44	1-2	1	1
	45	1	1	1-2
	46	1	1	1-2
45	47	1-2	1-2	1-2
	48	1	1-2	1-2
	49	1	1-2	1-2
	50	1	1	1-2
	51	1-2	1	1
	52	1	1	1-2

	Bsp.-Nr.	A-Note (Klarheit des Gels)	B-Note (Viskosität des Gels)	C-Note (Klebrigkeit des getrockneten Films des Gels)
5	53	1	1	1-2
	54	1	1	1
	55	1	1	1-2
	56	1	1	1-2
	57	1	1	1
10	58	1	1	1
	59	1	1	1
	60	1-2	1	1
	61	1	1	1
	62	1	1	1
15	63	1	1	1
	64	1	1	1
	65	1	1	1

- 20 Die Klarkeit der Gele kann durch Zugabe von bis zu 20 Gew.-% Ethanol noch verbessert werden.

Verwendung in der Haarkosmetik:

- 25 1) Haargele mit einem anionischen Verdicker: Beispiele Nr. 1-50

Phase 1: [%] CTFA

- 30 Polymer 1-50 (30 %ige wässrige Lösung) 10,0  
 Glycerin 0,3  
 Wasser dest. 39,2  
 Weitere Zusatzstoffe: Konservierungsmittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm q.s.

- 35 Phase 2:

Carbopol 940 (1 %ige wässrige Suspension) 30,0 Carbomer  
 Triethanolamin 0,5  
 Wasser dest. 20,0

40

Zur Herstellung des Haargels werden die Komponenten eingewogen und homogenisiert. Dabei bildet die Phase 2 ein klares, festes Gel, in das Phase 1 langsam eingerührt wird.

- 45 2) Haargele mit einem weiteren Festigerpolymer und anionischem Verdicker: Beispiele Nr. 51-100



## 48

Phase 1:	[%]	CTFA
Polymer 1-50 (30 %ige wässrige Lösung)	7,0	
Luviskol VA 64	1,0	Vinylpyrrolidon-
5		vinylacetat-
		Copolymer
Univul MS 40	0,2	Benzophenon-4
Glycerin	0,2	
D-Panthenol USP	0,1	Panthenol
10 Ethanol	20,0	
Wasser dest.	21,0	
Weitere Zusatzstoffe: Konservierungs-		
mittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm		q.s.

## 15 Phase 2:

Carbopol 940 (1 %ige wässrige Suspension)	30,0	Carbomer
Triethanolamin	0,5	
Wasser dest.	20,0	
20		
Herstellung: Einwiegen und Homogenisieren. Phase 2 bildet ein klares, festes Gel. Phase 1 langsam in Phase 2 einrühren.		

## 3) Flüssige Haargele: Beispiele Nr. 101-138

25

	[%]	CTFA
Polymer 1-38 (30 %ige wässrige Lösung)	5,0	
Glycerin	0,3	
30 Natrosol 250 L (2 %ige wässrige. Lösung)	25,0	Hydroxyethyl-
		cellulose
		(Fa. Hercules)
C-Dry MD 1915 (10 %ige wässr. Lösung)	25,0	abgebaute Stärke
		(Fa. Cerestar)
35 Wasser dest.	44,7	
Weitere Zusatzstoffe: Konservierungsmittel, lösliches ethoxylier-		
tes Silikon, Parfüm		q.s.

Herstellung: Einwiegen und bei Raumtemperatur langsam Homogeni-

40 sieren.

## 4) Wässrige Handpumpen-Sprays: Beispiele Nr. 139-175

	[%]	CTFA
45 Polymer 14-50 (30 %ige wässrige Lösung)	10,0	
Luviset®PUR (30%ige Wasser/Ethanol-Lsg.)	5,0	(PU-Dispersion

C-Dry MD 1915 (10 %ige wässr. Lösung) 5,0

Fa. BASF)  
abgebaute Stärke  
(Fa. Cerestar)

Wasser dest. 45,0

5 Weitere Zusatzstoffe: Konservierungs-  
mittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm q.s.

Herstellung: Einwiegen und bei Raumtemperatur langsam Homogeni-  
sieren.

10

5) VOC 55 Handpumpen-Spray: Beispiele Nr. 176-194

[%] CTFA

15 Polymer 4-10, 11, 12, 15-18, 21-25, 27

(30 %ige wässrige Lösung) 10,0

Wasser dest. 35,0

Ethanol 55,0

Weitere Zusatzstoffe: Konservierungs-

20 mittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm q.s.

6) VOC 55 Aerosol-Haarspray: Beispiele Nr. 195-213

[%] CTFA

25

Polymer 4-10, 11, 12, 15-18, 21-25, 27

(30 %ige wässrige Lösung) 5,0

Luviset®PUR (30%ige Wasser/Ethanol-Lsg.) 5,0 (PU-Dispersion  
Fa. BASF)

30 Wasser dest. 35,5

Dimethylether 30,0

Ethanol 24,5

Weitere Zusatzstoffe: Konservierungs-

mittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm q.s.

35

7) Schaumfestiger: Beispiele Nr. 214-232

[%] CTFA

40 Polymer 4-10, 11, 12, 15-18, 21-25, 27

(30 %ige wässrige Lösung) 5,0

Cremophor A 25 (Ceteareth 25/BASF) 0,2

Comperlan KD (Coamide DEA/Henkel) 0,1

Wasser dest. 74,7

45 Dimethylether 10,0

## 50

Weitere Zusatzstoffe: Konservierungsmittel, lösliches ethoxyliertes Silikon, Parfüm q.s.

Herstellung: Einwiegen und unter Rühren lösen. Abfüllen und 5 Treibgas zusetzen.

8) Shampoo: Beispiele Nr. 233-272

Conditioner Shampoo:

10

[%] CTFA

A) Texapon NSO 28 %ig (Natriumlaurylsulfat/Henkel)

50,0

15 Comperlan KD (Coamide DEA/Henkel)

1,0

Polymer 1-38, 46, 48

(30 %ige wässrige Lösung)

3,0

Wasser dest.

17,0

q.s. Parfümöl

20

B) Wasser

27,5

Natriumchlorid

1,5

q.s. Konservierungsmittel

25 Herstellung: Einwiegen und unter Rühren Phasen A) und B) getrennt lösen und mischen. Phase B) langsam in Phase A) einrühren.

Verwendung in der Hautkosmetik:

30 9) Standard O/W-Creme: Beispiele Nr. 273-290

Ölphase:

[%] CTFA

Cremophor A6

3,5

Ceteareth-6 und Stearylalkohol

35

Cremophor A25

3,5

Ceteareth-25

Glycerinmonostearat s.e.

2,5

Glyceryl

Stearate

Paraffinöl

7,5

Paraffin Oil

40

Cetylalkohol

2,5

Cetyl Alkohol

Luvitol EHO

3,2

Cetearyl octanoat

Vitamin-E-acetate

1,0

Tocopheryl

Acetate

Nip-Nip

0,1

Methyl- und

45

Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)

## Wasserphase:

[%]

Polymer Nr. 3, 14, 16, 20-23, 30-38, 45, 46		
(30 %ige wässrige Lösung)	3,0	
5 Wasser	74,6	
1,2-Propylenglycol	1,5	
Germall II	0,1	Imidazolidinyl- Urea

10 Herstellung: Einwiegen und unter Rühren die Ölphase und die Wasserphase getrennt bei einer Temperatur von 80°C homogenisieren. Die Wasserphase langsam in die Ölphase einrühren. Unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

15 10) Tageslotion: Beispiele Nr. 291-308

Ölphase:	[%]	CTFA
20 Cremophor A6	1,5	Ceteareth-6 und Stearylalkohol
Cremophor A25	1,5	Ceteareth-25
Glycerinmonostearat s.e.	5,0	Glyceryl Stearate
Uvinul MS 40	0,5	Benzophenone-4
25 Paraffinöl	3,5	Paraffin Oil
Cetylalkohol	0,5	Cetyl Alkohol
Luvitol EHO	10,0	Cetearyl Octanoat
D-Panthenol 50P	3,0	Panthenol und Propylenglycol
30 Vitamin-E-acetate	1,0	Tocopheryl Acetate
Tegiloxan 100	0,3	Dimethicon
Nip-Nip	0,1	Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoate (7:3)
35		

## Wasserphase:

[%]

40 Polymer Nr. 4, 12, 17, 18, 20, 24-28, 33-34, 38-48, 55-56,		
(30 %ige wässrige Lösung)	1,5	
Wasser	70,0	
1,2-Propylenglycol	1,5	
Germall II	0,1	Imidazolidinyl- Harnstoff
45		

## 52

Herstellung: Einwiegen und unter Rühren die Ölphase und die Wasserphase getrennt bei einer Temperatur von 80°C homogenisieren. Die Wasserphase langsam in die Ölphase einrühren. Unter Rühren langsam auf Raumtemperatur abkühlen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

## 1. Kosmetisches oder pharmazeutisches Mittel, enthaltend

5

A) wenigstens ein wasserlösliches oder wasserdispergierbares Copolymer, das erhältlich ist durch radikalische Copolymerisation von

10

a) 5 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid,

15

b) 0 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten amidgruppenhaltigen Verbindung der allgemeinen Formel I

20



wobei

25

$\text{R}^1$  für eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-$  mit  $\text{R}^4 = \text{H}$  oder  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$  steht und  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, mit der Maßgabe, dass einer der Reste  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  von H verschieden ist, oder  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen fünf- bis achtegliedrigen Heterocyclus stehen,

30

35

oder  $\text{R}^2$  für eine Gruppe der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^4-$  steht und  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander für H, Alkyl, Cycloalkyl, Heterocycloalkyl, Aryl oder Hetaryl stehen, oder  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^3$  gemeinsam mit der Amidgruppe, an die sie gebunden sind für ein Lactam mit 5 bis 8 Ringatomen stehen,

40

45

- c) 0 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer von den Komponenten a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren ungesättigten wasserlöslichen Verbindung,

5

wobei der Gewichtsmengenanteil der Summe der Komponenten b) und c) wenigstens 5 Gew.-% beträgt,

10

gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer wasserlöslichen Komponente d), die ausgewählt ist unter

15

d1) polyetherhaltigen Verbindungen,

d2) Polymeren, die mindestens 50 Gew.-% Wiederholungseinheiten aufweisen, die sich von Vinylalkohol ableiten,

20

d3) Stärke und Stärkederivaten,

und Mischungen davon, und

B) wenigstens einen kosmetisch akzeptablen Träger.

- 25 2. Mittel nach Anspruch 1, wobei die Komponente b) wenigstens eine Verbindung umfaßt, die ausgewählt ist unter N-Vinyllactamen, N-Vinylamiden gesättigter Monocarbonsäuren, N-Alkyl- und N,N-Dialkylamiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Monocarbonsäuren und Mischungen davon.

30

3. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente c) wenigstens eine Verbindung umfaßt, die ausgewählt ist unter Estern  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Aminoalkoholen, deren N-Alkyl- und N,N-Dialkylderivaten; Estern von Vinylalkohol mit Monocarbonsäuren; vinyl- und allylsubstituierten heteroaromatischen Verbindungen; Amiden  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigter Mono- und Dicarbonsäuren mit Diaminen, die eine tertiäre und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisen; Polyetheracrylaten und Mischungen davon.

40

4. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente B) ausgewählt ist unter

45

i) Wasser,

## 55

- ii) wassermischbaren organischen Lösungsmitteln, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen,
- iii) Ölen, Fetten, Wachsen,
- iv) von iii) verschiedenen Estern von C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>-Monocarbonsäuren mit ein-, zwei- oder dreiwertigen Alkoholen,
- v) gesättigten acyclischen und cyclischen Kohlenwasserstoffen,
- vi) Fettsäuren,
- vii) Fettalkoholen
- und Mischungen davon.
5. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, enthaltend außerdem wenigstens einen von Copolymer A verschiedenen Bestandteil, der ausgewählt ist unter kosmetisch aktiven Wirkstoffen, Emulgatoren, Tensiden, Konservierungsmitteln, Parfümölen, Verdickern, Haarpolymeren, Haar- und Hautconditionern, Pfropfpolymeren, wasserlöslichen oder dispergierbaren silikonhaltigen Polymeren, Lichtschutzmitteln, Bleichmitteln, Gelbildnern, Pflegemitteln, Färbemitteln, Tönungsmitteln, Bräunungsmitteln, Farbstoffen, Pigmenten, Konsistenzgebern, Feuchthaltemitteln, Rückfettern, Collagen, Eiweißhydrolysaten, Lipiden, Antioxidantien, Entschäumern, Antistatika, Emollienzen und Weichmachern.
6. Mittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines Gels, Schaums, Sprays, einer Salbe, Creme, Emulsion, Suspension, Lotion, Milch oder Paste.
7. Copolymer A) wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 definiert.
8. Copolymer A) nach Anspruch 7, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von
- a) 10 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Methacrylsäureamid,
- b) 60 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Vinylpyrrolidon und/oder Vinylcaprolactam,



## 56

- c) 0 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d) wenigstens einer von a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren ungesättigten wasserlöslichen Verbindung,

5

gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Polymeren d2) und/oder Stärke und Stärkederivaten d3).

- 10 9. Copolymer A) nach Anspruch 8, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) 20 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamid,

- 15 b) 40 bis 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon,

in Gegenwart von 1 bis 20 Gew.-% Polymeren d2) und/oder Stärke und Stärkederivaten d3).

- 20 10. Copolymer A) nach Anspruch 8, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

a) 30 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamid,

- 25 b) 20 bis 60 Gew.-% Vinylpyrrolidon und  
1 bis 20 Gew.-% Vinylcaprolactam.

11. Copolymer A) nach Anspruch 7, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

30

a) 20 bis 40 Gew.-% Methacrylsäureamid,

b) 40 bis 70 Gew.-% Vinylpyrrolidon und

- 35 c) 1 bis 20 Gew.-% wenigstens einer von a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren wasserlöslichen Verbindung.

12. Copolymer A) nach Anspruch 7, erhältlich durch radikalische Copolymerisation von

40

a) 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Methacrylsäureamid,

45

- 5 b) 40 bis 85 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens einer Verbindung, ausgewählt unter Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, N,N-Dimethylacrylamid und Mischungen davon,
- 10 c) 0,2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d) wenigstens einer von a) und b) verschiedenen, damit copolymerisierbaren ungesättigten wasserlöslichen Verbindung, die ausgewählt ist unter Vinylimidazol und Derivaten davon, Polyetheracrylaten und Mischungen davon,
- 15 gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), Polymeren d2), die sich von Vinylalkohol ableiten, und gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), wenigstens eines Vernetzers.
- 20 13. Copolymer A) nach Anspruch 12, erhältlich durch radikalische Polymerisation von
- a) 7 bis 45 Gew.-% Methacrylsäureamid,
- 25 b) 50 bis 80 Gew.-% wenigstens einer Verbindung ausgewählt unter Vinylpyrrolidon, Vinylcaprolactam, N,N-Dimethylacrylamid und Mischungen davon,
- 30 c) 0,3 bis 10 Gew.-% wenigstens einer Verbindung, die ausgewählt ist unter Vinylimidazol und Derivaten davon, Polyetheracrylaten und Mischungen davon,
- in Gegenwart von 0,1 bis 10 Gew.-% Polymeren d2), die sich von Vinylalkohol ableiten.
- 35 14. Copolymer A) nach Anspruch 12, erhältlich durch radikalische Polymerisation von
- a) 10 bis 45 Gew.-% Methacrylsäureamid,
- 40 b) 50 bis 80 Gew.-% Vinylpyrrolidon und Vinylcaprolactam und
- c) 0,3 bis 10 Gew.-% Vinylimidazol und/oder eines Derivats davon.
- 45 15. Copolymer A) nach Anspruch 12, erhältlich durch radikalische Polymerisation von

- a) 10 bis 45 Gew.-% Methacrylsäureamid,  
b) 50 bis 80 Gew.-% Vinylpyrrolidon und  
5 c) 0,5 bis 5 Gew.-% Vinylimidazol.
16. Verfahren zur Herstellung eines Copolymeren A, wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 und 7 bis 14 definiert, durch radikalische Polymerisation der Monomere a) mit wenigstens einem weiteren Monomer ausgewählt unter den Monomeren b) und c) gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a) bis d), einer wasserlöslichen Komponente d), dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation in einem wässrigen Lösungsmittel durchführt.
- 15 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei einem pH-Wert im Bereich von 6 bis 8 durchführt.
- 20 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Polymerisation bei einem pH-Wert im Bereich von 6,4 bis 7,4 durchführt.
19. Verwendung eines Copolymers A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 und 7 bis 14 definiert, in Hautreinigungsmitteln, Mitteln zur Pflege und zum Schutz der Haut, Nagelpflegemitteln, Zubereitungen für die dekorative Kosmetik und Haarbehandlungsmitteln.
- 25 20. Verwendung nach Anspruch 19 in Haarbehandlungsmitteln als Festiger und/oder als Conditioner.
- 30 21. Verwendung nach Anspruch 20, wobei das Mittel in Form eines Haargels, Shampoos, Schaumfestigers, Haarwassers, Haarsprays oder Haarschaums vorliegt.
- 35 22. Verwendung eines Copolymers A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 und 7 bis 14 definiert, als Hilfsmittel in der Pharmazie, bevorzugt als oder in Beschichtungsmittel(n) für feste Arzneiformen sowie als oder in Beschichtungsmittel(n) für die Textil-, Papier-, Druck- und Lederindustrie.
- 40 23. Verwendung eines wasserlöslichen Copolymers A), wie in einem der Ansprüche 1 bis 3 und 7 bis 14 definiert, als Pfropfundgrundlage, Polymeremulgator oder Schutzkolloid.
- 45

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. November 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2003/092640 A3(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 7/06, 7/48,  
C08F 226/10, 226/06, 251/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/004647

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Mai 2003 (02.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 19 889.9 3. Mai 2002 (03.05.2002) DE  
102 43 573.1 19. September 2002 (19.09.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): NGUYEN-Kim, Son  
[DE/DE]; Zedernweg 9, 69502 Hemsbach (DE). HÖSSEL,  
Peter [DE/DE]; Birkenweg 10, 67105 Schifferstadt (DE).  
MÜLLER, Gabi [DE/DE]; Lange Rötterstrasse 90, 68167  
Mannheim (DE).(74) Anwalt: POHL, Michael; Reitsstötter, Kinzebach & Part-  
ner (GbR), Ludwigplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 25. März 2004Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: COSMETIC PRODUCT COMPRISING AT LEAST ONE WATER-SOLUBLE COPOLYMER WHICH CONTAINS  
(METH)ACRYLAMIDE UNITS(54) Bezeichnung: KOSMETISCHES MITTEL ENTHALTEND WENIGSTENS EIN WASSERLÖSLICHES COPOLYMER MIT  
(METH)ACRYLSÄUREAMIDEINHEITEN(57) Abstract: The invention relates to a cosmetic product containing at least one water-soluble copolymer which is obtained by  
radical copolymerization of acrylamide and/or methacrylamide and other water-soluble  $\alpha,\beta$ -ethylenically unsaturated compounds  
which are copolymerizable therewith, optionally in the presence of a water-soluble polymeric graft base.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein kosmetisches Mittel, welches wenigstens ein wasserlösliches Co-  
polymer enthält, das durch radikalische Copolymerisation von Acrylsäureamid und/oder Methacrylsäureamid und weiteren damit  
copolymerisierbaren wasserlöslichen  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten Verbindungen, gegebenenfalls in Gegenwart einer wasserlösli-  
chen polymeren Pfropfgrundlage, erhältlich ist.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Classification No.  
PCT/E 03/04647A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 A61K7/06 A61K7/48 C08F226/10 C08F226/06 C08F251/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 62809 A (BASF AG ; NGUYEN KIM SON (DE); WOOD CLAUDIA (DE)) 30 August 2001 (2001-08-30) The whole document	1-23
X	EP 1 002 811 A (BASF AG) 24 May 2000 (2000-05-24) The whole document	1-23
A	DE 196 30 977 A (BASF AG) 5 February 1998 (1998-02-05) page 3, line 6 - page 4, line 16 page 4, line 19 - page 5, line 56 page 6, line 3 - line 64 claims 1-13	1-23

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 2003

Date of mailing of the international search report

03/11/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Menidjel, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. ....

PCT/E 03/04647

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 006 900 A (HANS WILHELM ET AL) 31 October 1961 (1961-10-31) column 1, paragraph 1 column 2, paragraph 2 - last paragraph column 3, paragraph 3 examples 1-26 -----	1-23
A	US 4 237 253 A (MAHIEU CLAUDE ET AL) 2 December 1980 (1980-12-02) The whole document -----	1-23
E	WO 03 053381 A (BASF AG ;HOESSEL PETER (DE); NGUYEN-KIM SON (DE); SCHUNTER WALTER) 3 July 2003 (2003-07-03) The whole document -----	1-23

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 03/04647

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0162809	A	30-08-2001	DE 10008263 A1	30-08-2001
			AU 3549001 A	03-09-2001
			CN 1406255 T	26-03-2003
			WO 0162809 A1	30-08-2001
			EP 1263818 A1	11-12-2002
			JP 2003524695 T	19-08-2003
			US 2003147929 A1	07-08-2003
EP 1002811	A	24-05-2000	DE 19853046 A1	25-05-2000
			AT 213256 T	15-02-2002
			CN 1257880 A	28-06-2000...
			DE 59900856 D1	21-03-2002
			DK 1002811 T3	25-03-2002
			EP 1002811 A2	24-05-2000
			ES 2172972 T3	01-10-2002
			JP 2000178323 A	27-06-2000
			PT 1002811 T	31-07-2002
			US 6329472 B1	11-12-2001
DE 19630977	A	05-02-1998	DE 19630977 A1	05-02-1998
			AT 207937 T	15-11-2001
			CN 1232473 A	20-10-1999
			DE 59705203 D1	06-12-2001
			DK 915915 T3	25-02-2002
			WO 9804596 A1	05-02-1998
			EP 0915915 A1	19-05-1999
			ES 2167010 T3	01-05-2002
			JP 2000515916 T	28-11-2000
			US 6271327 B1	07-08-2001
US 3006900	A	31-10-1961	DE 954197 C	13-12-1956
			FR 1111139 A	22-02-1956
			GB 757770 A	26-09-1956
US 4237253	A	02-12-1980	FR 2388003 A1	17-11-1978
			FR 2419947 A2	12-10-1979
			BE 866174 A1	20-10-1978
			BR 7802490 A	19-12-1978
			CA 1116348 A1	12-01-1982
			CH 630648 A5	30-06-1982
			DE 2817369 A1	26-10-1978
			GB 1596875 A	03-09-1981
			JP 53132091 A	17-11-1978
			NL 7804234 A	24-10-1978
			US 4324780 A	13-04-1982
WO 03053381	A	03-07-2003	DE 10160720 A1	18-06-2003
			WO 03053381 A1	03-07-2003

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/04647

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 A61K7/06 A61K7/48 C08F226/10 C08F226/06 C08F251/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A61K C08F		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 62809 A (BASF AG ; NGUYEN KIM SON (DE); WOOD CLAUDIA (DE)) 30. August 2001 (2001-08-30) The whole document	1-23
X	EP 1 002 811 A (BASF AG) 24. Mai 2000 (2000-05-24) The whole document	1-23
A	DE 196 30 977 A (BASF AG) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Seite 3, Zeile 6 - Seite 4, Zeile 16 Seite 4, Zeile 19 - Seite 5, Zeile 56 Seite 6, Zeile 3 - Zeile 64 Ansprüche 1-13	1-23
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  22. Oktober 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  03/11/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Menidjel, R



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 006 900 A (HANS WILHELM ET AL) 31. Oktober 1961 (1961-10-31) Spalte 1, Absatz 1 Spalte 2, Absatz 2 - letzter Absatz Spalte 3, Absatz 3 Beispiele 1-26 -----	1-23
A	US 4 237 253 A (MAHIEU CLAUDE ET AL) 2. Dezember 1980 (1980-12-02) The whole document... -----	1-23
E	WO 03 053381 A (BASF AG ;HOESSEL PETER (DE); NGUYEN-KIM SON (DE); SCHUNTER WALTER) 3. Juli 2003 (2003-07-03) The whole document -----	1-23

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationale Anzeichen..

PCT/EP 03/04647

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0162809 A	30-08-2001	DE 10008263 A1 AU 3549001 A CN 1406255 T WO 0162809 A1 EP 1263818 A1 JP 2003524695 T US 2003147929 A1	30-08-2001 03-09-2001 26-03-2003 30-08-2001 11-12-2002 19-08-2003 07-08-2003
EP 1002811 A	24-05-2000	DE 19853046 A1 AT 213256 T CN 1257880 A DE 59900856 D1 DK 1002811 T3 EP 1002811 A2 ES 2172972 T3 JP 2000178323 A PT 1002811 T US 6329472 B1	25-05-2000 15-02-2002 28-06-2000 21-03-2002 25-03-2002 24-05-2000 01-10-2002 27-06-2000 31-07-2002 11-12-2001
DE 19630977 A	05-02-1998	DE 19630977 A1 AT 207937 T CN 1232473 A DE 59705203 D1 DK 915915 T3 WO 9804596 A1 EP 0915915 A1 ES 2167010 T3 JP 2000515916 T US 6271327 B1	05-02-1998 15-11-2001 20-10-1999 06-12-2001 25-02-2002 05-02-1998 19-05-1999 01-05-2002 28-11-2000 07-08-2001
US 3006900 A	31-10-1961	DE 954197 C FR 1111139 A GB 757770 A	13-12-1956 22-02-1956 26-09-1956
US 4237253 A	02-12-1980	FR 2388003 A1 FR 2419947 A2 BE 866174 A1 BR 7802490 A CA 1116348 A1 CH 630648 A5 DE 2817369 A1 GB 1596875 A JP 53132091 A NL 7804234 A US 4324780 A	17-11-1978 12-10-1979 20-10-1978 19-12-1978 12-01-1982 30-06-1982 26-10-1978 03-09-1981 17-11-1978 24-10-1978 13-04-1982
WO 03053381 A	03-07-2003	DE 10160720 A1 WO 03053381 A1	18-06-2003 03-07-2003